BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

SIEBENTER UND ACHTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES SIEBENTEN UND ACHTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1931

Mitarbeiter:

GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
GERHARD LANGER
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
FRITZ RADT

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

III. Oxo-Verbindungen.

(Aldehyde, Ketone, Ketene, Chinone.)

B. Dioxo-Verbindungen.

C. Trioxo-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—6	147—157	1930	63	24	217—229	47

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	} 20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23	55	49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24		
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A 146—151; B 7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
C.	Chemisches Zentralblatt
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung

Abkürzung	Titel
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical review
Mitt. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy

Abkürzung	Titel
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halb-Monatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

Weitere Abkürzungen.

Abkürzung	Bedeutung
absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bezw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
Ergw.	= Ergänzungswerk
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
Hptw.	= Hauptwerk
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
m-	= meta-
Min.	= Minute
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde.	= Stunde
stdg.	= stündig
Stdn.	= Stunden
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung
%	= Prozent
%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter.
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter.
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter.
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm.
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm).
l	=	Liter.
h	=	Stunde.
min	=	Minute.
sec	=	Sekunde.
grad	=	Grad.
°	=	Celsiusgrad.
° absol.	=	Grad der absoluten Skala.
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie).
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie).
Atm.	=	760 mm Hg.
dyn	=	gcm/sec^2.
megadyn	=	10^6 dyn.
bar	=	dyn/cm^2.
megabar	=	10^6 bar.
Å	=	10^{-7} mm.
mμ	=	10^{-6} mm.
μ	=	10^{-3} mm.
Amp.	=	Ampère.
Milliamp.	=	Milliampère.
Amp.-h	=	Ampère-Stunde.
W	=	Watt.
kW	=	Kilowatt.
Wh	=	Wattstunde.
kWh	=	Kilowattstunde.
Coul.	=	Coulomb.
Ω	=	Ohm.
rez. Ohm	=	reziproke Ohm.
V	=	Volt.
Joule	=	Joule.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)



III. Oxo-Verbindungen.

(Aldehyde, Ketone, Ketene; Chinone.)

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Oxo-Verbindungen C_4H_6O.

1. ***Cyclobutanon, Ketotetramethylen*** $C_4H_6O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}{>}CO$ *(S. 5)*. *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diazid in Äther beim Kochen mit absol. Alkohol und nachfolgendem Destillieren mit verd. Schwefelsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 359). Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von $NaNO_2$ und Salzsäure auf Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid bei —10° bis —15° (C.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 95—96°.

Semicarbazon $C_5H_9ON_3 = C_4H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 5)*. Tafeln (aus Alkohol). F: 211—212° (Zers.) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 362). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

2. ***Formyl-cyclopropan, Cyclopropylformaldehyd*** $C_4H_6O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}{>}CH\cdot CHO$ *(S. 5)*. Vgl. auch DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **43**, 840; *C.* **1911** II, 1681.

Semicarbazon $C_5H_9ON_3 = C_3H_5\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 5)*. Vgl. auch DE., DO., Ж. **43**, 841; *C.* **1911** II, 1681.

2. Oxo-Verbindungen C_5H_8O.

1. ***Cyclopentanon*** $C_5H_8O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}{>}CO$ *(S. 5)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1.4-Dibrom-butan in Äther mit Magnesium umsetzt und das Reaktionsprodukt mit CO_2 behandelt (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1922). Bei der Destillation von Adipinsäure im CO_2-Strom (ASCHAN, *B.* **45**, 1605; *A.* **383**, 58). Aus Adipinsäure beim Leiten über ThO_2 oder besser über MnO im CO_2-Strom bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 987). Beim Erhitzen von Adipinsäure mit $Ba(OH)_2$, $FeSO_4$ oder Urannitrat auf 280—295° (BAYER & Co., D. R. P. 256622; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 48). Durch Oxydation von Cyclopentanol mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure (DEMJANOW, Ж. **42**, 851; *C.* **1910** II, 1749). Beim Erwärmen von Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) mit PbO_2 und verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 312). Cyclopentanon entsteht, wenn man Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester mit Wasser im Rohr auf 200° erhitzt (MEERWEIN, *A.* **398**, 248). Beim Erhitzen von Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit verd. Schwefelsäure (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1004). — *Darst.* Man erhitzt 200 g Adipinsäure mit 8 g krystallisiertem $Ba(OH)_2$ sehr langsam auf 290—295°; Ausbeute nahezu quantitativ (BAYER & Co., D. R. P. 256622; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 48; HARRIES, WAGNER, *A.* **410**, 36; vgl. auch Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 37). — Kp_{754}: 129—129,5° (ASCHAN, *B.* **45**, 1605); Kp: 130—130,4°; Kp_{18}: 23,2—23,6° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 281); Kp_{18}: 31—32°; Kp_{17}: 37—38° (HARRIES, WAGNER, *A.* **410**, 37). $D_4^{18,8}$: 0,9509 (v. AU., HI., TR.). Viscosität bei 25°: 0,0107 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). $n_\alpha^{17,8}$: 1,4354; $n_D^{17,8}$: 1,438; $n_\beta^{17,8}$: 1,4434; $n_\gamma^{17,8}$: 1,4482 (v. AU., HI., TR.).

Cyclopentanon wird durch Wasserstoff in Äther. Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz quantitativ zu Cyclopentanol reduziert; beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erhält man neben Cyclopentanol eine geringe Menge Cyclopentan (VAVON, *C. r.* **155**, 287; *A. ch.* [9] **1**, 186). Liefert beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 125° Cyclopentanol, 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) und eine geringe Menge Cyclopentan (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **152**, 882; **153**, 1010; *A. ch.* [8] **26**, 44). Bei der Reduktion mit Natrium in einem Gemisch aus alkoholfreiem Äther und Wasser entstehen Cyclopentanol und 1.1′-Dioxy-dicyclopentyl; bei Verwendung von gewöhnlichem, etwas Alkohol enthaltendem Äther entstehen Cyclopentanol, 2-Oxy-dicyclopentyl und 1.1′-Dioxy-dicyclopentyl (HARRIES, WAGNER, *A.* **410**, 36; vgl. a. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 322; MEISER, *B.* **32**, 2053). Cyclopentanon liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Lösung an einer Bleikathode in Gegenwart von Natriumacetat 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2), die Verbindung $C_{20}H_{28}O$ (S. 104) und eine geringe Menge der Verbindung $C_{20}H_{30}O_2$(?) (s. u.) (G., T., *Bl.* [4] **13**, 12). Bildet beim Chlorieren mit 1 Mol Chlor im diffusen Licht bei 25° (G., T., *C. r.* **156**, 332; *Bl.* [4] **13**, 545) oder beim Chlorieren in Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und einer kleinen Menge Jod bei 40—45° (KÖTZ, BLENDERMANN, KÁRPÁTI, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 50) 2-Chlor-cyclopentanon-(1). Beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom in Gegenwart von $CaCO_3$, Wasser und Eisenfeile bei 50° entsteht 2-Brom-cyclopentanon-(1) (K., BL., K., R.). Liefert mit 4 Mol Brom in CCl_4 unter schwacher Kühlung 2.2.5.5(?)-Tetrabrom-cyclopentanon-(1) und ein flüssiges Produkt, das beim Aufbewahren und nachfolgenden Kochen mit Wasser in die Verbindung $C_5H_3O_2Br$ oder $C_5H_5O_2Br$ (S. 5) übergeht (G., T., *C. r.* **155**, 1522; *Bl.* [4] **13**, 542). Gibt mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 16); dieses entsteht auch bei der Einw. von CaH_2 oder CaC_2 auf Cyclopentanon-Dampf (T., G., *C. r.* **169**, 63). Bei der Einw. von Natriumamid und Methyljodid entsteht vorwiegend 1-Methyl-3-cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (G., T., *Bl.* [4] **13**, 596) und eine kleinere Menge 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 298). Cyclopentanon liefert mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid 1-Acetylenyl-cyclopentanol-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 289800; *C.* **1916** I, 317; *Frdl.* **12**, 55). Liefert bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat neben höher kondensierten Produkten eine geringe Menge 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) (WALLACH, *A.* **394**, 369). Gibt mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung 1-Amino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril (ZELINSKY, STADNIKOW, *H.* **75**, 350). Liefert mit 2 Mol Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat Cyclopentanon-(2)-dioxalylsäure-(1.3)-diäthylester und Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1732). (Bei Einw. von Natriumäthylat auf .... Cyclopentanon und Bernsteinsäureester .... (STOBBE, FISCHER, *B.* **32**, 3355); vgl. a. ST., *J. pr.* [2] **89**, 334). Cyclopentanon liefert mit Cyanessigester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung [Cyclopenten-(1)-yl]-cyanessigsäure bezw. Cyclopentyliden-cyanessigsäure und ihren Äthylester; in Gegenwart von Piperidin statt Natriumäthylat entsteht lediglich der Äthylester (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 489; vgl. KON, THORPE, *Soc.* **115**, 688). In alkoholisch-ammoniakalischer Lösung entsteht mit Cyanessigester Cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. No. 3369) (K., TH., *Soc.* **115**, 701). Bei Kondensation mit Cyanacetamid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin entsteht bei Zimmertemperatur das Amid der [Cyclopenten-(1)-yl]-cyanessigsäure bezw. Cyclopentylidencyanessigsäure neben kleineren Mengen einer Verbindung der Formel I (Syst. No. 3630) und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 287°; bei Anwendung von mehr Alkohol und gleichzeitigem Erwärmen auf 37° entsteht die Verbindung I in etwas besserer Ausbeute (K., TH., *Soc.* **115**, 697).

```
     HN:C—CH———CO
        ·  ·    ·
I.   HN  C<C4H8 NH
     ·   ·      ·
     OC—CH———C:NH
```

Liefert mit 4.4′-Dihydrazino-diphenylmethan in verd. Alkohol das entsprechende Dihydrazon, das beim Erwärmen mit Eisessig in Bis-[2.3-trimethylen-indolyl-(5)]-methan übergeht (BORSCHE, KIENITZ, *B.* **43**, 2337). Bei Einw. von $CH_3\cdot MgI$ erhält man 1-Methyl-cyclopentanol-(1) und kleinere Mengen einer bei 246—248° siedenden Verbindung (ZELINSKY, NAMETKIN, *B.* **35**, 2683; TSCHITSCHIBABIN, Ж. **45**, 185; *C.* **1913** I, 2028); mit $(CH_3)_2CH\cdot MgI$ entsteht als Hauptprodukt 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) neben einer geringen Menge 1-Isopropyl-cyclopentanol-(1) (MEERWEIN, *A.* **405**, 155). Cyclopentanon liefert bei längerem Erhitzen mit Isatinsäure in alkoholisch-alkalischer Lösung 2.3-Trimethylen-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHE, *A.* **377**, 120).

Bestimmung von Cyclopentanon in Acetonölen: JONES, *C.* **1919** IV, 635.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_2$(?). Diese Verbindung ist vielleicht identisch mit der im *Hptw.* (*Bd. VII, S. 7*) beschriebenen Verbindung $(C_{10}H_{16}O)_x$ (MEISER, *B.* **32**, 2054) vom Schmelzpunkt 161,3—162,3°. — *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Cyclopentanon in wäßrig-alkoholischer Lösung an einer Bleikathode in Gegenwart von Natriumacetat (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°.

Verbindung $C_5H_3O_2Br$ oder $C_5H_5O_2Br$. *B.* Man läßt 4 Mol Brom auf Cyclopentanon in CCl_4 einwirken, saugt das entstandene 2.2.5.5(?)-Tetrabrom-cyclopentanon-(1) ab, überläßt das ölige Nebenprodukt einige Zeit sich selbst und kocht es dann mit Wasser (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 155, 1522; *Bl.* [4] 13, 544). — Gelbliche Nadeln. F: 147°. Sehr leicht löslich in Essigester, weniger in Benzol; löslich in verd. Kalilauge. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Säure $C_{14}H_{18}O_4$ *(S. 7)*. Zur Konstitution vgl. STOBBE, *J. pr.* [2] 89, 334.

Oxim des Cyclopentanons $C_5H_9ON = C_5H_8{:}N\cdot OH$ *(S. 7)*. F: 58,5°. Kp: 196°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 988). — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° entsteht Dicyclopentylamin neben kleineren Mengen Cyclopentylamin und Tricyclopentylamin.

Semicarbazon des Cyclopentanons $C_6H_{11}ON_3 = C_5H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 7)*. Prismen (aus Alkohol). F: 209—210° (ASCHAN, *B.* 45, 1606), 213—215° (STOBBE, *J. pr.* [2] 89, 339), bei schnellem Erhitzen 216—217° (WALLACH, *A.* 414, 312).

2-Chlor-cyclopentanon-(1) $C_5H_7OCl = \begin{matrix} H_2C\text{—}CHCl \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Durch Einleiten von etwas mehr als 1 Mol Chlor bei Tageslicht in unverdünntes Cyclopentanon bei ca. 25° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 156, 332; *Bl.* [4] 13, 545). Durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Cyclopentanon, Wasser und $CaCO_3$ in Gegenwart einer geringen Menge Jod bei 40—45° (KÖTZ, BLENDERMANN, KÁRPÁTI, ROSENBUSCH, *A.* 400, 50; FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. 50, 582; *C.* 1923 III, 1359). — Farbloses, stechend riechendes Öl. Kp_{16}: 77—79° (G., T.); Kp_{17}: 80—81° (F., Bo.). D_4^0: 1,2061; D_4^{20}: 1,1854 (F., Bo.); D^{14}: 1,1870 (G., T.). n_D^{14}: 1,4782 (G., T.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (G., T.). — Färbt sich an der Luft gelb (G., T.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erwärmen mit Diäthylanilin entsteht Cyclopenten-(1)-on-(3) (G., T.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Cyclopentanol-(2)-on-(1) (G., T.). Bei Einw. von Alkalien tritt Verharzung ein (Kö., BL., KÁ., SIEBRINGHAUS, *A.* 400, 62; F., Bo.). Einw. von $CH_3\cdot MgI$: G., T., *Bl.* [4] 13, 596.

2-Brom-cyclopentanon-(1) $C_5H_7OBr = \begin{matrix} H_2C\text{—}CHBr \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom in ein Gemisch aus Cyclopentanon, $CaCO_3$ und Wasser bei 40—50° in Gegenwart von Eisenpulver (KÖTZ, BLENDERMANN, KÁRPÁTI, ROSENBUSCH, *A.* 400, 51). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 79—82°. Reizt die Schleimhäute heftig. — Färbt sich beim Aufbewahren rasch dunkel und verharzt.

2.2.5.5(?)-Tetrabrom-cyclopentanon-(1) $C_5H_4OBr_4 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CBr_2 \\ H_2C\text{—}CBr_2 \end{matrix}\!\!>\!CO(?)$ *(S. 7)*. *B.* Aus 1 Mol Cyclopentanon und 4 Mol Brom in CCl_4 unter schwacher Kühlung (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 155, 1522; *Bl.* [4] 13, 542). — Tafeln (aus CCl_4). F: 99°. Leicht löslich in Äther, Essigester, CCl_4 und CS_2. — Geht beim Aufbewahren in unverdünntem wie auch in gelöstem Zustand langsam, beim Erwärmen rascher, in 2.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-on-(3)(?) über.

2.2.3.5.5(?)-Pentabrom-cyclopentanon-(1) $C_5H_3OBr_5 = \begin{matrix} HCBr\cdot CBr_2 \\ H_2C\text{——}CBr_2 \end{matrix}\!\!>\!CO(?)$. *B.* Aus 2.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-on-(3)(?) und 1 Mol Brom in CCl_4 (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 155, 1522; *Bl.* [4] 13, 543). — Krystalle (aus CCl_4). F: 93°.

2. ***Formylcyclobutan, Cyclobutylformaldehyd*** $C_5H_8O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$ *(S. 7)*. Bei Umsetzung mit Hydrazinhydrat und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts mit KOH in Gegenwart von platiniertem Ton entsteht Methylcyclobutan (FILIPOW, Ж. 46, 1185; *J. pr.* [2] 93, 179).

3. ***Acetylcyclopropan, Methylcyclopropylketon*** $C_5H_8O = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 7)*. *B.* Durch Oxydation von Isopropenylcyclopropan mit $KMnO_4$ (KISHNER, KLAWIKORDOW, Ж. 43, 598; *C.* 1911 II, 363). Zur Bildung aus 5-Brom-pentanon-(2) und konz. Kalilauge vgl. a. ROSANOW, Ж. 48, 174; *C.* 1923 I, 1490. — Kp_{740}: 110—112° (R.); Kp_{757}: 112° bis 112,5° (KI., KL.). D_4^{16}: 0,8949 (KRAPIWIN, *Bl. Soc. natural. Moscou* [2] 22, 64; *C.* 1910 I, 1336); D_4^{20}: 0,8993 (KI., KL.). n_D^{16}: 1,4234 (KR.); n_D^{20}: 1,4244 (KI., KL.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Methylcyclopropylcarbinol (MICHIELS, *C.* 1912 I, 1105; DEMJANOW, PINEGIN, Ж. 46, 54; *C.* 1914 I, 1998); eine geringe Menge Methylcyclopropylcarbinol entsteht auch neben anderen Produkten beim Erhitzen mit Wasserstoff und Nickel-

oxyd bis auf 300° bei einem Druck zwischen 130 und 180 Atm. (ROSANOW, Ж. 48, 185; C. 1923 I, 1490). {Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entstehen Methylpropylcarbinol, α.α'-Dimethyl-α.α'-dipropyl-äthylenglykol (MARSHALL, PERKIN, Soc. 59, 875)} und eine geringe Menge Methylcyclopropylcarbinol (MI.). Durch Einw. von SO_2Cl_2 erhält man Chlormethyl-cyclopropyl-keton(?) (MI., C. 1911 I, 66).

Hydrazon $C_5H_{10}N_2 = C_3H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH_2$. Kp_{3-4}: 63,5° (ROSANOW, Ж. 48, 174; C. 1923 I, 1490); Kp_{751}: 173—175° (DEMJANOW bei ROSANOW). D_4^{20}: 0,9663; n_D^{20}: 1,5027 (R.). — Beim Erhitzen mit KOH und platiniertem Ton im Rohr auf 240—250° entsteht Äthylcyclopropan (R.; FILIPOW, Ж. 46, 1179; J. pr. [2] 93, 176).

Methylhydrazon $C_6H_{12}N_2 = C_3H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CH_3$. Kp_{22}: 85—87°; D_4^{20}: 0,9602; n_D^{20}: 1,5124 (ROSANOW, Ж. 48, 175 Anm.; C. 1923 I, 1490).

Semicarbazon $C_6H_{11}ON_3 = C_3H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol); krystallisiert aus Wasser mit Krystallwasser. F: 110—112° (KISHNER, KLAWIKORDOW, Ж. 43, 598; C. 1911 II, 363), 118—120° (MICHIELS, C. 1912 I, 1105).

Chloracetyl-cyclopropan, Chlormethyl-cyclopropyl-keton(?) $C_5H_7OCl = C_3H_5\cdot CO\cdot CH_2Cl$(?). *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht durch Einw. von SO_2Cl_2 auf Methylcyclopropylketon (MICHIELS, C. 1911 I, 66). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{762}: ca. 180°. D^{20}: 1,2036. n_D^{20}: 1,4624. — Bei Einw. von KCN entsteht ein Produkt, das mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine dunkelviolette Färbung gibt (M., C. 1911 I, 1628).

3. Oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O$.

1. ***Cyclohexanon*** $C_6H_{10}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CO$ *(S. 8)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Cyclohexan mit $Al(NO_3)_3 + 9H_2O$ im Rohr auf 110° bis 120° (NAMETKIN, Ж. 42, 582; C. 1910 II, 1376). Entsteht in guter Ausbeute bei Oxydation von Nitrocyclohexan mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung unter Kühlung (NAMETKIN, POSDNJAKOWA, Ж. 45, 1422; C. 1914 I, 757). Neben anderen Produkten beim Eintropfen von Cyclohexanol in ein auf ca. 600° erhitztes Eisenrohr (BAYER & Co., D. R. P. 241895; C. 1912 I, 175; *Frdl.* 10, 1033). Bei der elektrolytischen Oxydation von Cyclohexanol in Sodalösung an Platinanoden (FICHTER, STOCKER, B. 47, 2016) oder in schwefelsaurer Lösung an PbO_2-Anoden (F., ACKERMANN, *Helv.* 2, 594). Beim Belichten eines Gemisches aus Cyclohexanol und Benzophenon (BÖESEKEN, COHEN, C. 1917 I, 319). Käufliches Cyclohexanon läßt sich durch Abscheidung beigemengten Cyclohexanols in Form seiner festen Verbindung mit $CaCl_2$ reinigen (WALLACH, A. 381, 112 Anm. 1). — E: —26° bis —30° (SCHMIDLIN, LANG, B. 43, 2819). Kp_{11}: 46,5° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, A. 410, 282); Kp_{760}: 155,6—155,7° (RICHARDS, SHIPLEY, *Am. Soc.* 38, 996). $D_4^{15,4}$: 0,9501 (v. AU., H., TR.); D_4^{20}: 0,9466 (R., SH.). Isotherme Kompressibilität bei 20,0° zwischen 100 und 500 megabar: $54{,}41\times10^{-6}$ cm³/megadyn (R., SH., *Am. Soc.* 38, 998). Viscosität bei 25°: THOLE, *Soc.* 105, 2011. $n_\alpha^{15,4}$: 1,4502; $n_D^{15,4}$: 1,453; $n_\beta^{15,4}$: 1,4586; $n_\gamma^{15,4}$: 1,4637 (v. AU., H., TR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BIELECKI, HENRI, B. 47, 1716; vgl. a. HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, B. 47, 887. Dielektr.-Konst. bei 20°: 18,2 (R., SH., *Am. Soc.* 41, 2011). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 812. Löslichkeit in der wäßr. Lösung verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 107. Kryoskopisches Verhalten in $POCl_3$: ODDO, MANNESSIER, *Z. anorg. Ch.* 73, 265; G. 41 II, 219; in Dicyclohexyl: MASCARELLI, VECCHIOTTI, R. A. L. [5] 19 II, 413; G. 42 I, 111. Thermische Analyse des Systems mit Phenol s. S. 7.

Bei der Einw. von Sauerstoff und Wasser auf Cyclohexanon im Sonnenlicht entstehen Adipinsäure und n-Capronsäure (CIAMICIAN, SILBER, B. 46, 3077; R. A. L. [5] 22 II, 340). Bei der Oxydation mit Ozon in CCl_4 erhält man Adipinsäure (RUPE, A. 402, 179). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelpulver bei 220—230° entstehen Cyclohexan, Benzol, Phenol und geringe Mengen Cyclohexanol (SKITA, RITTER, B. 44, 668, 672); in Gegenwart von Platinschwarz in Äther oder Essigester entsteht Cyclohexanol (VAVON, C. r. 155, 287; A. ch. [9] 1, 187); in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure oder verd. Alkohol bei 3 Atm. Überdruck erhält man Cyclohexanol neben etwas Cyclohexan (SK., B. 48, 1497). Bei Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung entsteht 2.6-Dibrom-cyclohexanon-(1) (WALLACH, A. 414, 310; 437, 172). Cyclohexanon liefert beim Eintropfen in überschüssiges Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ x.x.x.x-Tetrabrom-cyclohexanon und ein flüssiges Produkt (BODROUX, TABOURY, C. r. 153, 349; *Bl.* [4] 11, 659). Bei der Bromierung in CCl_4 oder in kaltem Eisessig mit überschüssigem Brom entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-cyclohexanon, in siedendem Eisessig erhält man 2.4.6-Tribrom-phenol und ein bei 75—80° schmelzendes Produkt (B., T., C. r. 154, 1509; *Bl.* [4] 11, 661). Beim Kochen einer Lösung von Cyclohexanon in Toluol mit Natrium, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, entsteht 1-[Cyclo-

hexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2) bezw. 1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2) (WALLACH, *A.* **381**, 98). Cyclohexanon kondensiert sich in Gegenwart von CaH_2, weniger gut in Gegenwart von CaC_2, zu 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanon-(2) bezw. 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64; vgl. a. W., *A.* **381**, 101). Liefert beim Leiten mit NH_3 über ThO_2 bei 300—330° ein Produkt vom Kp_3: 183—184° und sehr wenig Cyclohexanonimid (MIGNONAC, *C. r.* **169**, 239). Stufenweise Alkylierung mit Natriumamid und Alkyljodid: HALLER, *C. r.* **156**, 1199; CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1900. Cyclohexanon liefert mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid 1-Acetylenyl-cyclohexanol-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 289800; *C.* **1916** I, 317; *Frdl.* **12**, 55). Beim Erhitzen mit α-Naphthol in einem Gemisch aus Eisessig und rauchender Salzsäure im offenen Gefäß auf 100° entsteht die Verbindung $C_{32}H_{32}O_2$ (s. u.); bei längerem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100—105° entsteht die Verbindung $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}>O$ (Syst. No. 2377) (SEN-GUPTA, *Soc.* **105**, 400, 408; vgl. a. SCHMIDLIN, LANG, *B.* **43**, 2820). Cyclohexanon liefert bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und 0,5 Mol Benzoylchlorid in Äther bei 5—10° 1-Benzoylcyclohexanon-(2) und geringe Mengen 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-cyclohexen-(1); bei Verwendung von 1 Mol Benzoylchlorid entstehen etwas größere Mengen 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-cyclohexen-(1), ferner 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanon-(2) bezw. 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) und 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 408). Kondensiert sich mit Phenylacetonitril in alkoh. Natriumäthylat-Lösung zu α-[Cyclohexen-(1)-yl]-phenylessigsäurenitril (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 497). Bei der Einw. von Cyanessigsäureäthylester und alkoh. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz des Cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids (GUARESCHI, *C.* **1911** II, 361). Mit Cyanacetamid in verd. Alkohol in Gegenwart von Piperidin oder Natronlauge entsteht das Amidnitril der 6-Oxo-2-imino-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)
$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot C(:NH)}{CH(CN)\text{———————}CO}>NH$ (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 443) neben kleinen Mengen des Ammoniumsalzes des Cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592). Bei nacheinanderfolgender Einw. von Natriumamid und CO_2 in Äther entsteht Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1764); bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester unter sonst gleichen Bedingungen erhält man 1-[Carbäthoxy-oxy]-cyclohexen-(1) (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 557). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: ODDO, *G.* **43** II, 361; **45** I, 278. Cyclohexanon liefert mit 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan in verd. Alkohol das entsprechende Dihydrazon, das beim Erwärmen mit Eisessig in Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan übergeht (BORSCHE, KIENITZ, *B.* **43**, 2336). Kondensiert sich mit Pyrrol zu einer Verbindung $C_{20}H_{26}N_2$ (s. bei Pyrrol, Syst. No. 3048) (TSCHELINZEW, TRONOW, KARMANOW, Ж. **48**, 1211; *C.* **1923** III, 1067). — Liefert bei Einw. von Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff Ameisensäure und andere Fettsäuren (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 298; *A. ch.* [9] **12**, 13).

Verwendung von Cyclohexanon als Lösungsmittel für Nitrocellulose: BASF, D. R. P. **272391**; *C.* **1914** I, 1389; für Acetylcellulose: BASF, D. R. P. 284672; *C.* **1915** II, 111. Zur Verwendung vgl. ferner F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 515.

Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 146° (CIUSA, *G.* **41** I, 695).

Verbindung von Cyclohexanon mit Phenol $C_6H_{10}O + C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. — F: —23° (SCHMIDLIN, LANG, *B.* **43**, 2819). Bildet Eutektika mit Cyclohexanon und mit Phenol.

Verbindung $C_{32}H_{32}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanon mit α-Naphthol in einem Gemisch aus Eisessig und rauchender Salzsäure auf 100° (SEN-GUPTA, *Soc.* **105**, 400, 408; vgl. SCHMIDLIN, LANG, *B.* **43**, 2820). — Tafeln (aus Eisessig). F: 236°. — Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in Eisessig auf 80° entsteht die Verbindung $C_{32}H_{31}O_4N$ (gelbe Nadeln. F: 266—267°) (S.-G.).

Iminocyclohexan, Cyclohexanonimid $C_6H_{11}N = C_6H_{10}$:NH. *B.* In sehr geringer Menge beim Leiten von Cyclohexanon mit NH_3 über ThO_2 bei 300—330° (MIGNONAC, *C. r.* **169**, 239). — $C_6H_{11}N + HCl$.

Oxim des Cyclohexanons $C_6H_{11}ON = C_6H_{10}:N\cdot OH$ *(S. 10)*. Sublimiert bei 5 mm Druck unter sehr geringer Zersetzung; Kp: 204° (fast ohne Zersetzung) (KÖTZ, WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 521). — Verharzt bei längerem Kochen (K., W.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Pulver bei höherer Temperatur Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466).

Cyclohexylidenhydrazin, Cyclohexanonhydrazon $C_6H_{12}N_2 = C_6H_{10}:N\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrat entsteht aus Cyclohexanon und überschüssigem Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (KISHNER, BJELOW, Ж. **43**, 577; *C.* **1911** II, 362). — $C_6H_{12}N_2 + H_2O$. Kp_{25}: 107—108°;

$D_0^{19,5}$: 0,9866 (K., BJ.). — Liefert bei Reduktion mit Natrium in Alkohol Cyclohexylhydrazin und Cyclohexanol (K., BJ.). Gibt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd Cyclohexan, Cyclohexanol, Hydrazin und Stickstoff (K., Ж. **43**, 594; *C.* **1911** II, 363).

Azin des Cyclohexanons, Di-cyclohexyliden-hydrazin $C_{12}H_{20}N_2 = C_6H_{10}:N\cdot N:C_6H_{10}$ *(S. 10)*. Tafeln (aus Petroläther). F: 33,5—34°; Kp_{28}: 175°; D_0^{20}: 0,9847; n_D^{20}: 1,5268 (KISHNER, BJELOW, Ж. **43**, 580; *C.* **1911** II, 362). — Wird durch Natrium in siedendem Alkohol zu Aminocyclohexan und N.N′-Dicyclohexyl-hydrazin [1]) reduziert (K., BJ.). Gibt mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung Cyclohexanon-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon] (CIUSA, *G.* **41** I, 694).

2-Chlor-cyclohexanon-(1) $C_6H_9OCl = H_2C{<}{CH_2\cdot CHCl \atop CH_2-CH_2}{>}CO$ *(S. 10)*. F: 23—24° (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **46**, 1098; *C.* **1915** I, 984). — Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht Cyclopentancarbonsäure.

2.6-Dibrom-cyclohexanon-(1) $C_6H_8OBr_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CHBr \atop CH_2\cdot CHBr}{>}CO$. *B.* Entsteht bei Einw. von 2 Mol Brom auf Cyclohexanon in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, *A.* **414**, 310; **437**, 173). — Krystalle (aus Äther oder Aceton). F: 106—107°. — Spaltet beim Erwärmen über den Schmelzpunkt HBr ab.

x.x.x.x-Tetrabrom-cyclohexanon $C_6H_6OBr_4$ *(S. 10)*. *B.* Entsteht beim Eintragen von Cyclohexanon in überschüssiges Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **153**, 349; *Bl.* [4] **11**, 659). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Cyclohexanon in kaltem Eisessig oder, in sehr guter Ausbeute, in CCl_4 (B., T., *C. r.* **154**, 1509; *Bl.* [4] **11**, 661). Neben 1.2(?)-Dibrom-cyclohexan aus Brom und Cyclohexanol in CCl_4 (B., T., *C. r.* **154**, 1510; *Bl.* [4] **11**, 663). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°. — Zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur, auch im Dunkeln. Über das Verhalten beim Erhitzen vgl. a. B., T.

2. ***1-Methyl-cyclopentanon-(2)*** $C_6H_{10}O = {H_2C-CO \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ *(S. 11)*. *B.* Durch Ansäuern einer alkal. Lösung von 2-Nitro-1-methyl-cyclopentan mit Essigsäure (NAMETKIN, Ж. **43**, 1609; *C.* **1912** I, 1702). Durch Reduktion von 1-Oxymethylen-cyclopentanon-(2) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in verd. Methanol (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 625). Man destilliert 2-Methyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) mit PbO_2 und Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 317). Durch Oxydation von 1-Methyl-2-isopropyliden-cyclopentan mit $KMnO_4$ (KISHNER, Ж. **44**, 859; *C.* **1912** II, 1925). — Kp_{765}: 139° (korr.); D_4^{20}: 0,9139; n_D^{20}: 1,4364 (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 299). — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Pulver bei 150° entsteht 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclopentyl]-cyclopentanon-(2) neben kleineren Mengen 1-Methyl-cyclopentanol-(2) (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 597). Umsetzung mit Natriumamid und Methyljodid bezw. Allyljodid: H., C., *C. r.* **158**, 299 [2]). Gibt mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak eine sehr geringe Menge 2-Methyl-cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid; reagiert nicht mit Cyanacetamid (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 696).

Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 11)*. F: 171° (NAMETKIN, Ж. **43**, 1609; *C.* **1912** I, 1702), 174—175° (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 626), 179—180° (WALLACH, *A.* **414**, 317).

3. ***1-Methyl-cyclopentanon-(3)*** $C_6H_{10}O = {OC\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclopentanon-(3)*** $C_6H_{10}O = CH_3\cdot C_5H_7O$ *(S. 11)*. *B.* Man behandelt rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Eisessig mit 2 Mol Brom, schüttelt das erhaltene Produkt mit Kalilauge, säuert an, schüttelt mit Äther aus und destilliert die so gewonnene Säure mit PbO_2 und Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**. 319; vgl. auch Anm. 3 auf S. 11).

---

[1]) Die von KISHNER, BJELOW ursprünglich angenommene Formel $(C_6H_{11})_2N\cdot NH_2$ ist nach KISHNER (Priv.-Mitt.) auf Grund der Arbeit von HARKINS, LOCHTE (*Am. Soc.* **46**, 450) sehr wahrscheinlich als unrichtig anzusehen; die obige Konstitution für das Produkt von K., B. wurde von STOLLÉ, HANUSCH (*B.* **63**, 2212) bewiesen.

[2]) Zur Konstitution der Alkylierungsprodukte vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **170**, 700, 978; C., *C. r.* **170**, 1259; *A. ch.* [9] **16**, 141; H., C., *C. r.* **179**, 315; *Bl.* [4] **39**, 1621, 1724; **41**, 367; C., BIHAN, *Bl.* [4] **41**, 1080; C., HUMEAU, *Bl.* [4] **45**, 589.

b) ***Inakt. 1-Methyl-cyclopentanon-(3)*** $C_6H_{10}O = CH_3 \cdot C_5H_7O$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methyl-adipinsäure allein oder mit Katalysatoren auf ca. 300—350° (BAYER & Co., D. R. P. 256622; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 48; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 988). Man behandelt inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Eisessig mit 2 Mol Brom, schüttelt das erhaltene Produkt mit Kalilauge, säuert an, schüttelt mit Äther aus und destilliert die erhaltene Säure mit PbO_2 und Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 321; vgl. a. Anm. 1 auf S. 12). — Nach Minzen riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 38°; Kp_{29}: 57—59° (B. & Co.); Kp: 142° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1779 Anm. 2; *Bl.* [4] **13**, 592), 144° (S., M.), 144—144,5° (W., *A.* **394**, 371). D^{22}: 0,913; n_D: 1,4329 (W., *A.* **394**, 371). Löslich in Wasser (S., M.). — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelpulver bei 150° entsteht 5-Oxo-2.3′ (oder 3.3′)-dimethyl-dicyclopentyl neben kleineren Mengen 1-Methyl-cyclopentanol-(3) (G., T., *Bl.* [4] **13**, 592); bei 250° entsteht unter sonst gleichen Bedingungen Methylcyclopentan (ZELINSKY, *B.* **44**, 2781). Kondensiert sich in Gegenwart von Calciumhydrid zu 5-Oxo-2.3′ (oder 3.3′)-dimethyl-dicyclopentyliden (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 63). Liefert beim Einleiten von 1 Mol Chlor im diffusen Licht bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur 2-Chlor-1-methyl-cyclopentanon-(3) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1779). Bei viermaliger Umsetzung mit Natriumamid und Methyljodid entsteht 1.1.2.4.4-Pentamethyl-cyclopentanon-(5) neben Kondensationsprodukten; bei Einw. von Natriumamid und Allyljodid tritt fast völlige Verharzung ein (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1616). Liefert mit Aceton in Natriumäthylat-Lösung 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(4) (W., *A.* **394**, 372). Kondensation mit aromatischen Aldehyden: W., *A.* **394**, 371. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) gibt mit Amylformiat und Natrium (WALLACH, *A.* **329**, 116) oder mit Äthylformiat in Gegenwart von Natriumäthylat und Äther (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2551; R., Priv.-Mitt.) 1-Methyl-2 (oder 3)-formyl-cyclopentanon-(3 oder 4) (Syst. No. 667). Kondensiert sich mit Oxalsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther zu 1-Methyl-cyclopentanon-(4)-oxalylsäure-(3)-äthylester (R., *Soc.* **101**, 1733).

Oxim $C_6H_{11}ON = CH_3 \cdot C_5H_7{:}N \cdot OH$. Wohl Gemisch der beiden Stereoisomeren. — Krystalle. F: 60—70° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 989). — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° entsteht Bis-[3-methyl-cyclopentyl]-amin neben kleineren Mengen 3-Methyl-cyclopentylamin und Tris-[3-methyl-cyclopentyl]-amin.

Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_5H_7{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 185° (WALLACH, *A.* **394**, 371).

2-Chlor-1-methyl-cyclopentanon-(3) $C_6H_9OCl = \begin{matrix} OC \cdot CHCl \\ H_2C—CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Einleiten von 1 Mol Chlor in 1-Methyl-cyclopentanon-(3) im Tageslicht bei einer 25° nicht überschreitenden Temperatur (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1779). — Kp_8: 80—82°. D^{22}: 1,128. n_D^{22}: 1,4650. — Beim Kochen mit Wasser entstehen 1-Methyl-cyclopentanol-(2)-on-(3) und 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(3).

4. ***Formylcyclopentan, Cyclopentylformaldehyd*** $C_6H_{10}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CHO$ *(S. 12).* *B.* Entsteht bei Oxydation von Cyclopentylcarbinol mit CrO_3 (ZELINSKY, *B.* **41**, 2629; NAMETKIN, RUSHENZEWA, Ж. **46**, 1542; *C.* **1915** I, 1111). Bei der Einw. von konz. wäßr. $AgNO_3$-Lösung auf „cis"-2-Jod-cyclohexanol-(1) oder dessen Methyläther (TIFFENEAU, *C. r.* **159**, 772; Priv.-Mitt.). — Kp_{748}: 135—136° (CO_2-Atmosphäre) (N., R.). D_0^0: 0,954—0,959 (T.); D_4^{20}: 0,9371 (N., R.). n_D^{20}: 1,4432 (N., R.). — Bei Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,2) entsteht ein krystallisiertes Polymerisationsprodukt vom Schmelzpunkt 96—98° (N., R.). Bei Einw. geringer Mengen $CaCl_2$ entsteht ein Polymerisationsprodukt vom Schmelzpunkt 129,5° (Nadeln aus Alkohol) (T.). Liefert bei schwachem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) Glutarsäure (N., R.). Bei Oxydation mit Ag_2O entsteht Cyclopentancarbonsäure (T.).

5. ***Acetylcyclobutan, Methylcyclobutylketon*** $C_6H_{10}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 12).* Kp_{761}: 137—139° (KISHNER, Ж. **45**, 973; *C.* **1913** II, 2132). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 8818,7 cal/g (SUBOW, Ж. **45**, 245; *C.* **1913** I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1098). — Das Hydrazon liefert beim Erhitzen mit KOH und platiniertem Ton Äthylcyclobutan (K.).

4. Oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O$.

1. ***Cycloheptanon, Suberon*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CO$ *(S. 13).* *B.* Über die Entstehung geringer Mengen Suberon bei Einw. von 1.4-Dibrom-butan auf Acetondicarbonsäurediäthylester vgl. v. BRAUN, *B.* **46**, 1792. Entsteht in geringer Menge bei sehr langsamer

Destillation von Korksäure im CO_2-Strom (ASCHAN, *B.* **45**, 1606). Entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Korksäure mit Eisenpulver auf 320—325° (BAYER & Co., D. R. P. 256622; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 48). Bei der Reduktion von Cyclohepten-(1)-on-(3) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KÖTZ, ROSENBUSCH, *B.* **44**, 465; K., BLENDERMANN, MÄHNERT, R., *A.* **400**, 81). — $D_4^{21.5}$: 0,9498 (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 283). Viscosität bei 25°: 0,0259 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). $n_\alpha^{21.5}$: 1,4580; $n_D^{21.5}$: 1,460; $n_\beta^{21.5}$: 1,4665; $n_\gamma^{21.5}$: 1,4715 (v. AU., H., TR.). — Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in ein Gemisch aus Suberon, Wasser und $CaCO_3$ bei 25—30° entsteht 2-Chlor-cycloheptanon-(1) und eine kleinere Menge x.x-Dichlor-cycloheptanon (KÖTZ, BLENDERMANN, KÁRPÁTI, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 53; FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **50**, 584; *C.* **1923** III, 1359). Beim langsamen Einleiten von 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom in ein Gemisch aus Suberon, Wasser und $CaCO_3$ bei 28° entsteht ein Öl vom Kp_{13}: 103°, das bei Einw. von Anilin Cyclohepten-(1)-on-(3) liefert (K., BL., K., R.; K., BL., MÄHNERT, R., *A.* **400**, 81). Bei Einw. von 2 Mol Brom in heißem Eisessig entsteht x.x-Dibrom-cycloheptanon (WALLACH, *A.* **418**, 68). Liefert mit 4.4′-Dihydrazino-diphenylmethan in verd. Alkohol das entsprechende Dihydrazon, das beim Erwärmen mit Eisessig in Bis-[2.3-pentamethylen-indolyl-(5)]-methan übergeht (BORSCHE, KIENITZ, *B.* **43**, 2337).

2-Chlor-cycloheptanon-(1) $C_7H_{11}OCl = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CHCl \\ | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Entsteht neben kleineren Mengen x.x-Dichlor-cycloheptanon beim Einleiten von 1 Mol Chlor in Suberon in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ bei 25—30° (KÖTZ, BLENDERMANN, KÁRPÁTI, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 53; FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **50**, 584; *C.* **1923** III, 1359). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Kp_{13}: 95° (K., BL., K., R.); Kp_{24}: 106—107° (F., Bo.). D_4^0: 1,1513; D_4^{20}: 1,1328 (F., Bo.). — Beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung entsteht Cyclohexancarbonsäure (K., BL., R., SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 68; vgl. MEERWEIN, *A.* **417**, 259 Anm. 2); bei Einw. von alkoh. Kalilauge erhält man außerdem eine geringe Menge Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (F., Bo.).

x.x-Dichlor-cycloheptanon $C_7H_{10}OCl_2$. *B.* Entsteht in geringerer Menge neben 2-Chlor-cycloheptanon-(1) beim Einleiten von 1 Mol Chlor in Suberon in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ bei 25° (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **50**, 584; *C.* **1923** III, 1359). — Krystalle (aus Ligroin). F: 55—56°.

x.x-Dibrom-cycloheptanon $C_7H_{10}OBr_2$. *B.* Aus Suberon und 2 Mol Brom in heißem Eisessig (WALLACH, *A.* **418**, 68). — Krystalle (aus Methanol). F: 70—72°. — Liefert bei Einw. von verd. Kalilauge eine mit Wasserdampf flüchtige Säure (Tetrahydrobenzoesäure?) und eine ebenfalls mit Wasserdampf flüchtige Verbindung, die ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 190—191° liefert.

2. ***1-Methyl-cyclohexanon-(2)*** $C_7H_{12}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 14).* *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Leiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Wasserstoff über Nickel bei 220—230° (SKITA, RITTER, *B.* **44**, 673). Bei der Reduktion von 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 623; J. D. RIEDEL, D. R. P. 266405; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1184). — $D_4^{14.1}$: 0,9296; $n_\alpha^{14.6}$: 1,4483; $n_D^{14.6}$: 1,450; $n_\beta^{14.6}$: 1,4565; $n_\gamma^{14.6}$: 1,4614 (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 284). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 881. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 812. — Bei gleichzeitiger Einw. von Sauerstoff, Wasser und Sonnenlicht auf 1-Methyl-cyclohexanon-(2) erhält man Ameisensäure, Önanthsäure, Adipinsäure und δ-Acetyl-valeriansäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3078; *R. A. L.* [5] **22** II, 341). Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und einer geringen Menge Jod entsteht 3-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(2) (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 16); unter gleichen Bedingungen entsteht beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom 3-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(2) (K., ST., *A.* **379**, 15). Gibt bei Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung 1.3-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) (WALLACH, *A.* **414**, 314). Bei Einw. von überschüssigem Brom auf 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in CCl_4 unter Kühlung entsteht ein x.x.x.x-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) vom Schmelzpunkt 105—107°, neben einem Gemisch von Tribrom-Derivaten (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **156**, 1841). Bei Einw. von Brom auf unverdünntes 1-Methyl-cyclohexanon-(2) im Sonnenlicht entsteht ein x.x.x.x-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) vom Schmelzpunkt 76° *(Hptw. Bd. VII, S. 14)* (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 116). Durch Einw. von Calciumhydrid auf den Dampf des 1-Methyl-cyclohexanons-(2) erhält man 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(2) (GODCHOT, TA., *C. r.* **169**, 1169). Einw. von Natriumamid und Methyljodid, Äthyljodid bezw. Allyljodid: HALLER, *C. r.*

157, 180; CORNUBERT, C. r. 158, 1901 [1]). Bei längerer Einw. von Aceton in einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung entsteht eine geringe Menge 1-Methyl-2-acetonyl-cyclohexen-(1 oder 2) (WALLACH, A. 394, 382). Liefert mit Isoamylformiat und Natrium in Äther 3-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2) (v. AU., KROLLPFEIFFER, B. 48, 1229). Liefert mit Cyanessigester in alkoh. Ammoniak 2-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid; mit Cyanacetamid tritt in Gegenwart von Piperidin oder Kalilauge keine Reaktion ein (KON, THORPE, Soc. 115, 693, 694). Bei nacheinander folgender Umsetzung mit Natriumamid und CO_2 in Äther entsteht 3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (GARDNER, PERKIN, WATSON, Soc. 97, 1765). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: ODDO, G. 43 II, 361; 45 I, 279. — Liefert bei Einw. von Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff Ameisensäure und Propionsäure (CIAMICIAN, RAVENNA, R. A. L. [5] 27 II, 298; A. ch. [9] 12, 14).

Oxim $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9{:}N\cdot OH$ *(S. 14)*. Beim Hydrieren in Gegenwart von Nickel bei 280° erhält man 1-Methyl-cyclohexanon-(2), 2-Methyl-cyclohexylamin und geringe Mengen Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-amin (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 9, 467).

3-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(2) $C_7H_{11}OCl = H_2C<\substack{CHCl\cdot CO\\CH_2-CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Man leitet 1 Mol Chlor in 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und einer geringen Menge Jod unter schwacher Kühlung ein (KÖTZ, STEINHORST, A. 379, 16). — Kp_{18}: 98—100°. — Beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung entsteht 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(2).

3-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(2) $C_7H_{11}OBr = H_2C<\substack{CHBr\cdot CO\\CH_2-CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Man leitet 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom in 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und einer geringen Menge Jod ein (KÖTZ, STEINHORST, A. 379, 15). — Kp_{12}: 105—107°. — Beim Erwärmen mit Anilin in Äther entsteht 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(2).

1.3-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) $C_7H_{10}OBr_2 = H_2C<\substack{CHBr\cdot CO\\CH_2-CH_2}>CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, A. 414, 314). — Krystalle (aus Eisessig oder Methanol). F: 42—43°. — Bei Einw. von Kalilauge entsteht 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) und eine geringe Menge 2-Methyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) [2]).

x.x.x.x-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) vom Schmelzpunkt 105—107° $C_7H_8OBr_4$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und überschüssigem Brom in CCl_4 unter Kühlung (BODROUX, TABOURY, C. r. 156, 1841). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—107°. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes.

3. *1-Methyl-cyclohexanon-(3)* $C_7H_{12}O = H_2C<\substack{CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_7H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_9O$ *(S. 15)*. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem m-Menthanol-(8) (aus optisch-aktivem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexan) mit CrO_3 in Essigsäure (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, Soc. 103, 1240; A. 399, 171). Beim Erhitzen von rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (GARDNER, PERKIN, WATSON, Soc. 97, 1768). — $[\alpha]_D^{20}$: +12,70° (unverdünnt), +11,96° (in Benzol; c = 11,4), +8,15° (in Methanol; c = 11,5), +10,58° (in Äther; c = 11) (TSCHUGAJEW, Ph. Ch. 76, 472); $[\alpha]_D$: +13,8° (in Aceton) (HAWORTH, FYFE, Soc. 105, 1663). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer Lösungen in Benzol, Methanol und Äther: TSCH. — Chlorierung und Bromierung: KÖTZ, STEINHORST, A. 379, 19. Durch Umsetzung mit 2 Mol Brom in Eisessig und nachfolgende Behandlung mit Kalilauge entsteht eine Säure, die bei der Destillation mit PbO_2 und Schwefelsäure in rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclopentanon-(3) übergeht (WALLACH, A. 414, 320)[3]). Einw. von Natriumamid und Methyljodid bezw. Allyljodid: HALLER, C. r. 156, 1202[1]). Durch Einw. von Allyljodid und Zink in Äther entsteht 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(3) (Ergw. Bd. VI, S. 38) (SAIZEW, Ж. 47, 2129; C. 1916 II, 387; vgl. a. S., Ж. 41, 105; 43, 345; C. 1909 I, 1402; 1911 II, 204). Liefert mit Natriumcyanessigester in heißem Alkohol linksdrehende [3-Methyl-cyclohexen-(1 und 6)-yl]-cyanessigsäure, deren Äthylester und eine geringe Menge rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexen-(2 und 3)-essigsäure-(3)-amid; beim Erwärmen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Cyanessigester und einer geringen Menge Piperidin entsteht ausschließlich der Äthylester der linksdrehenden [3-Methyl-cyclohexen-(1 und 6)-yl]-

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.
[2]) Vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] WALLACH, A. 437, 180.
[3]) Vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] WALLACH, A. 437, 183.

cyanessigsäure (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1663). Liefert mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther unter anfänglicher Kühlung [3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure, [3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-bernsteinsäure und 3 Monocarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_4$(?) mit den Schmelzpunkten 219—221°, 237° bezw. 259—261° (STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 347). Bei nacheinanderfolgender Behandlung mit Natriumamid und CO_2 in Petroläther entsteht rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1767).

Ein vermutlich opt.-akt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3), dessen Semicarbazon bei 171—173° schmolz, erhielten KISHNER, SAWADOWSKI (Ж. **43**, 1141; *C.* **1912** I, 1456) aus linksdrehendem m-Menthen-(3(8)) durch Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0°. Bei der Oxydation der schwach linksdrehenden [3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure mit $KMnO_4$ erhielt STOBBE (*J. pr.* [2] **89**, 350) ein 1-Methyl-cyclohexanon-(3), dessen Semicarbazon bei 181—182° schmolz.

Hydrazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_7H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}N \cdot NH_2$. Kp_{71}: 154°; D_0^{17}: 0,9603; n_D^{17}: 1,5043; $[\alpha]_D$: —35,94° (MERKIN, Ж. **42**, 1205; *C.* **1911** I, 221). — Oxydiert sich an der Luft. Liefert mit Wasser ein krystallisiertes Hydrat. Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol entstehen 3-Hydrazino-1-methyl-cyclohexan, 3-Amino-1-methyl-cyclohexan und das 3-Methyl-cyclohexylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3).

Azin des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3), linksdrehendes Bis-[3-methyl-cyclohexyliden]-hydrazin $C_{14}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}N \cdot N{:}C_6H_9 \cdot CH_3$. Kp_{71}: 210° (MERKIN, Ж. **42**, 1205; *C.* **1911** I, 221). α_D: —45,8° (l = 10 cm). — Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat-Lösung und KOH auf dem Wasserbad erhält man das Hydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3).

4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{11}OCl = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CHCl$. *B.* Neben einer flüssigen Form beim Chlorieren von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 19). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61—62°. — Beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung entsteht 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-on-(3).

4-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{11}OBr = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CHBr$. *B.* In ein Gemisch aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Wasser und $CaCO_3$ leitet man 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom ein (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 18). — Tafeln (aus Ligroin). F: 83—84°. Kp_{12}: 103—105°. — Beim Erwärmen mit Anilin in Äther auf dem Wasserbad entsteht eine sehr geringe Menge 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(5).

b) ***Inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_7H_{12}O = H_2C{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$ *(S. 17)*. *B.* Entsteht bei der Einw. von Schwefelsäure auf die Kaliumverbindung des 3-Nitro-1-methyl-cyclohexans oder, neben anderen Produkten, aus 3-Nitro-1-methyl-cyclohexan durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (NAMETKIN, Ж. **42**, 695; *C.* **1910** II, 1372). Durch Hydrierung von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) in Gegenwart von Nickel bei 240° (SKITA, RITTER, *B.* **44**, 673). Entsteht neben anderen Produkten bei der Hydrierung von m-Kresol in Gegenwart von Nickel bei etwa 200° (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 375; SA., MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 553; SK., R., *B.* **44**, 672). Durch Oxydation von rechtsdrehendem m-Menthanol-(8) (aus Silveterpineol) mit CrO_3 in Essigsäure (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* **103**, 1238; *A.* **399**, 169). — Kp_{738}: 168—169° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887); Kp_{15}: 60—60,2° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 284). $D_4^{20,2}$: 0,9139 (v. AU., H., TR.); D_4^{17}: 0,9179 (N.). n_D^{17}: 1,4453 (N.); $n_\alpha^{20,2}$: 1,4409; $n_D^{20,2}$: 1,443; $n_\beta^{20,2}$: 1,4491; $n_\gamma^{20,2}$: 1,4539 (v. AU., H., TR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: H., H., H., *B.* **47**, 881. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 812. — Liefert bei gleichzeitiger Einw. von Sauerstoff, Wasser und Sonnenlicht β-Methyl-adipinsäure und β-Methyl-n-capronsäure neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3080; *R. A. L.* [5] **22** II, 343); die bei der Belichtung einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) erhaltene Methylhexansäure (C., S., *R. A. L.* [5] **17** I, 185; *B.* **41**, 1077) ist als β-Methyl-n-capronsäure erkannt worden (C., S., *B.* **46**, 3080; *R. A. L.* [5] **22** II, 343). 1-Methyl-cyclohexanon-(3) wird bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther in 1-Methyl-cyclohexanol-(3) übergeführt (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 187). Durch Einleiten von 1 Mol Chlor in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser erhält man 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) und ein x.x-Dichlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **46**, 1100; *C.* **1915** I, 984). Durch Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 2 Mol Brom in Eisessig und nachfolgende Behandlung mit Kalilauge entsteht eine Säure, die bei der Destillation mit PbO_2 und Schwefelsäure in 1-Methyl-cyclo-

pentanon-(3) übergeht (WALLACH, *A.* **414**, 320)[1]). Bei Einw. von überschüssigem Brom in CCl_4 unter Kühlung erhält man ein x.x.x-Tribrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **156**, 1841). 1-Methyl-cyclohexanon-(3) kondensiert sich bei der Einw. von Calciumcarbid, besser von Calciumhydrid, zu 1-Methyl-2 (oder 4)-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(3) (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64). Einw. von Natriumamid und Methyljodid, Äthyljodid bezw. Allyljodid: HALLER, *C. r.* **156**, 1200; **157**, 738; CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1903[2]). 1-Methyl-cyclohexanon-(3) liefert mit Cyanessigester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung [3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-cyanessigsäure und ihren Äthylester; in Gegenwart von Piperidin entsteht lediglich der Äthylester (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 494; vgl. a. H., FYFE, *Soc.* **105**, 1659). In alkoholisch-ammoniakalischer Lösung entsteht mit Cyanessigester 3-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (GUARESCHI, *C.* **1911 II**, 361). Bei der Kondensation mit Cyanacetamid in Gegenwart von Piperidin in alkoh. Lösung erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3630) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1596). Durch nacheinanderfolgende Einw. von Natriumamid und CO_2 in Petroläther erhält man 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1766). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: ODDO, *G.* **43 II**, 361; **45 I**, 279. — Liefert bei Einw. von Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Bernsteinsäure (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27 II**, 298; *A. ch.* [9] **12**, 13).

OC—CH————C:NH
HN C<C_5H_9·CH_3 NH
HN:C—CH————CO

Oxim $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot OH$ (*S. 17*). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 280° 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin und eine geringe Menge 3-Methyl-cyclohexylamin (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 467).

Hydrazon $C_7H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH_2$. Geht bei der Destillation mit festem Kali in Methylcyclohexan über (KISHNER, Ж. **43**, 585; *C.* **1911 II**, 363).

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 17*). F: 179—180° (NAMETKIN, Ж. **42**, 695; *C.* **1910 II**, 1377).

4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{11}OCl = CH_3\cdot HC<{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH_2}>CHCl$. *B.* Entsteht neben einem x.x-Dichlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) beim Einleiten von 1 Mol Chlor in ein Gemisch aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Wasser und $CaCO_3$ (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **46**, 1100; *C.* **1915 I**, 984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55—56°. Kp_{12}: 100—102°. — Geht bei Einw. von alkoh. Kalilauge in 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) über.

x.x-Dichlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{10}OCl_2$. *B.* Entsteht neben 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Wasser und $CaCO_3$ (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **46**, 1100; *C.* **1915 I**, 984). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93—93,5°.

1.2-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{10}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<{CHBr\cdot CO \atop CH_2—CH_2}>CH_2$ (*S. 17*). Liefert beim Schütteln mit 2%iger Kalilauge m-Kresol (WALLACH, *A.* **414**, 283).

x.x.x-Tribrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_9OBr_3$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in CCl_4 unter Kühlung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **156**, 1840). — F: 55—58°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. ***1-Methyl-cyclohexanon-(4)*** $C_7H_{12}O = CH_3\cdot HC<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CO$ (*S. 18*). *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit Chromsäuregemisch (HALLER, *C. r.* **157**, 739). — $Kp_{10,5}$: 55,8—56,4° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 285); Kp_{760}: 170° (HA.). D_4^{20}: 0,9132 (HA.); D_4^{24}: 0,9119 (v. AU., H., TR.). n_D^{20}: 1,4458 (HA.); $n_\alpha^{24,4}$: 1,4409; $n_D^{24,4}$: 1,443; $n_\beta^{24,4}$: 1,4492; $n_\gamma^{24,4}$: 1,4541 (v. AU., H., TR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 881. — Bei gleichzeitiger Einw. von Sauerstoff, Wasser und Sonnenlicht erhält man neben anderen Produkten γ-Methyl-n-capronsäure und β-Methyl-adipinsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3081; *R. A. L.* [5] **22 II**, 344). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung (BAYER & Co., D.R.P. 221849; *C.* **1910 I**, 1905; *Frdl.* **10**, 93) oder besser bei Oxydation mit heißer starker Salpetersäure (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 988; JUÉRY, *Bl.* [4] **17**, 173) entsteht β-Methyl-adipinsäure. Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in 1-Methyl-cyclohexanon-(4) bei Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und wenig Jod entsteht 3-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) (KÖTZ, STEINHORST,

[1]) Vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] WALLACH, *A.* **437**, 183.
[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

A. **379**, 21); unter den gleichen Bedingungen erhält man beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom 3-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(4) (K., St.). Durch Behandeln von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit 2 Mol Brom in Eisessig und Schütteln des Reaktionsproduktes mit Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 201—203° und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 149—157°; beim Kochen der alkal. Lösung entsteht 3-Methyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) (Wallach, *A.* **414**, 321)[1]). Bei der Einw. von überschüssigem Brom in CCl_4 unter Kühlung entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(4) (Bodroux, Tabourý, *C. r.* **156**, 1841). 1-Methyl-cyclohexanon-(4) kondensiert sich bei Einw. von Calciumcarbid oder besser von Calciumhydrid zu 1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4) (Godchot, Tabourý, *C. r.* **169**, 1169). Einw. von Natriumamid und Methyljodid, Äthyljodid bzw. Allyljodid: Ha., *C. r.* **157**, 739; Cornubert, *C. r.* **158**, 1903[2]). 1-Methyl-cyclohexanon-(4) liefert mit Cyanacetamid in Alkohol in Gegenwart von Piperidin das Amidnitril der 6-Oxo-2-imino-4.4-[methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot C(:NH) \atop CH(CN)\text{———}CO}{>}NH$ (Syst. No. 3369) neben geringeren Mengen 4-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Thorpe, Wood, *Soc.* **103**, 1593). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und CO_2 in Petroläther oder Äther entstehen 3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) und 1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4) (Gardner, Perkin, Watson, *Soc.* **97**, 1769; Luff, P., *Soc.* **97**, 2155). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: Oddo, *G.* **43** II, 361; **45** I, 279. — Liefert bei Einw. von Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff Ameisensäure und andere Fettsäuren (Ciamician, Ravenna, *R. A. L.* [5] **27** II, 298; *A. ch.* [9] **12**, 13).

Oxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot OH$ *(S. 18).* Beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 280° erhält man 1-Methyl-cyclohexanon-(4), 1-Methyl-cyclohexen-(3), Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin und eine geringe Menge 4-Methyl-cyclohexylamin (Mailhe, Murat, *Bl.* [4] **9**, 467).

3-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) $C_7H_{11}OCl = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CHCl \atop CH_2\text{—}CH_2}{>}CO$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) beim Einleiten von 1 Mol Chlor in Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und wenig Jod (Kötz, Steinhorst, *A.* **379**, 21). — Fast farbloses Öl. Reizt die Schleimhäute. Kp_{14}: 99—100°. — Beim Kochen mit Kaliumcarbonat und Wasser entsteht 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(4).

3-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(4) $C_7H_{11}OBr = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CHBr \atop CH_2\text{—}CH_2}{>}CO$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf im CO_2-Strom in Gegenwart von Wasser, $CaCO_3$ und wenig Jod (Kötz, Steinhorst, *A.* **379**, 21). — Hellgelbes, die Schleimhäute reizendes Öl. Kp_{14}: 112—113°. — Bei Einw. von Anilin in Äther entsteht 1-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4).

x.x.x.x-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(4) $C_7H_8OBr_4$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) oder 1-Methyl-cyclohexanol-(4) durch Einw. von überschüssigem Brom in CCl_4 unter Kühlung (Bodroux, Tabourý, *C. r.* **156**, 1841). — Nadeln (aus CCl_4). F: 79°.

5. ***Formylcyclohexan, Hexahydrobenzaldehyd*** $C_7H_{12}O$ = $H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CHO$ *(S. 19).* *B.* Entsteht anscheinend als Nebenprodukt beim Erhitzen von Methylcyclohexan mit Salpetersäure (D: 1,2) oder mit $Al(NO_3)_3 + 9H_2O$ (Nametkin, Ж. **42**, 699; *C.* **1910** II, 1377). Hexahydrobenzaldehyd entsteht, wenn man Cyclohexyl-hexahydrobenzyl-amin mit Kaliumpermanganat in verd. Aceton bei 0° oxydiert und das hierbei entstandene N-Hexahydrobenzal-cyclohexylamin mit warmer Salzsäure zerlegt (Skita, *B.* **48**, 1696). — Bei Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,2) entsteht Metahexahydrobenzaldehyd *(Hptw., Syst. No. 2952)* (Nametkin, Rushenzewa, Ж. **46**, 1542; *C.* **1915** I, 1111; vgl. a. Godchot, Frézouls, *C. r.* **160**, 1248). Bei schwachem Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) bildet sich Adipinsäure (N., R.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180—210° oder beim Erhitzen mit KCN erhält man dimeren Hexahydrobenzaldehyd (s. u.) (Frézouls, *C. r.* **154**, 1707). Bei Einw. von Acetophenon in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol entsteht ω-Hexahydrobenzal-acetophenon (Fr.).

Dimerer Hexahydrobenzaldehyd $(C_7H_{12}O)_2$ (?) *(S. 20).* *B.* Aus Hexahydrobenzaldehyd beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180—210° oder mit KCN (Frézouls, *C. r.* **154**, 1707).

---

[1]) Vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Wallach, *A.* **437**, 182.

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Semicarbazon des Hexahydrobenzaldehyds $C_8H_{15}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 20)*. F: 167° (korr.) (SKITA, *B.* **48**, 1696), 168° (GODCHOT, FRÉZOULS, *C. r.* **150**, 1248).

6. ***1-Äthyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C_2H_5$ *(S. 20)*. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 998,9 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 245; *C.* **1913** I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1098).

7. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 20)*. Ist identisch mit der von KISHNER (Ж. **40**, 680; *C.* **1908** II, 1342) irrtümlich als α-Cyclobutylpropionaldehyd *(Hptw. Bd. VII, S. 21)* beschriebenen Verbindung (K., Ж. **42**, 1215; *C.* **1911** I, 543). — Das von K. (Ж. **40**, 680) als β-Cyclobutyl-propylalkohol angesehene Ausgangsmaterial ist als 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2) erkannt worden (K., Ж. **42**, 1213). — *B.* Durch Oxydation von 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2) mit Kaliumpermanganat erst bei Zimmertemperatur, dann bei 50° (K., Ж. **42**, 1215; *C.* **1911** I, 543). Entsteht, wahrscheinlich neben einer kleinen Menge 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2), bei nacheinanderfolgender Umsetzung von 1-Methyl-cyclopentanon-(2) mit je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **179**, 315; vgl. H., C., *C. r.* **158**, 300). — Kp_{752}: 143,5°; D_0^{20}: 0,8988; n_D^{20}: 1,4343 (K., Ж. **42**, 1217). — Bei der Oxydation mit 4%iger Kaliumpermanganat-Lösung bei 65° erhält man α.α-Dimethyl-glutarsäure und eine kleinere Menge α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (K., Ж. **42**, 1219). — Durch nacheinander folgende Umsetzung mit Natriumamid und Methyljodid erhält man 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) und 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclopentanon-(2) (H., C., *C. r.* **158**, 300).

Hydrazon $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_5H_6:N\cdot NH_2$. Krystalle. F: 20—24° (KISHNER, Ж. **42**, 1221; *C.* **1911** I, 543). Kp_{30}: 101—104°. D_0^{20}: 0,9368. n_D^{20}: 1,4859.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 190° (BLANC, *C. r.* **142**, 1085), 191° (KISHNER, Ж. **42**, 1216; *C.* **1911** I, 543), 193° (MEERWEIN, UNKEL, *A.* **376**, 162).

8. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_3$, ***dessen sterische Einheitlichkeit fraglich ist*** *(S. 20)*. *B.* Ein optisch inaktives 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2) entsteht bei der Destillation von rechtsdrehender α.α′-Dimethyl-adipinsäure (NOYES, KYRIAKIDES, *Am. Soc.* **32**, 1065). — Kp: 146—149° (N., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 998,3 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 245; *C.* **1913** I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1098).

9. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4)*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CO \end{matrix} > CH\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4)*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C_5H_6O$. *B.* Durch Kochen von rechtsdrehendem 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit verd. Schwefelsäure (ZELINSKY, Ж. **35**, 565) oder mit konz. Salzsäure (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1618). — Nach Cyclopentanon riechende Flüssigkeit. Kp_{770}: 152,5° (korr.); Kp_{14}: 48° (korr.) (H., C.); Kp: 151—152° (korr.) (Z.). D_4^{19}: 0,8914 (H., C.); $D_4^{20,4}$: 0,8911 (Z.). n_D^{19}: 1,4308 (H., C.); $n_D^{20,4}$: 1,4329 (Z.). $[\alpha]_D^{19}$: +126° 43′ (H., C.); $[\alpha]_D$: +123,89° (Z.). Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther: H., C.[1]).

b) ***Inaktives 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4)*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C_5H_6O$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 327). — Flüssig. Riecht wie Cyclopentanon. Kp: 152° bis 154°. D^{17}: 0,8950. n_D^{17}: 1,4330.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 165—166° (WALLACH, *A.* **414**, 328). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

10. ***3-Methyl-1-formyl-cyclopentan, [3-Methyl-cyclopentyl]-formaldehyd*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. einer konzentrierten wäßrigen $AgNO_3$-Lösung auf 4-Jod-1-methyl-cyclohexanol-(3) bezw. 3-Jod-1-methyl-cyclohexanol-(4) (TIFFENEAU, *C. r.* **159**, 773; Priv.-Mitt.). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Kp: 150—152°. — Bei Oxydation mit Ag_2O entsteht 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 136° (TIFFENEAU, Priv.-Mitt.).

---

[1]) Vgl. die Anm. 2 auf S. 8.

11. ***1-Isopropyl-cyclobutanon-(2)*** $C_7H_{12}O = H_2C<^{CO}_{CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Isopropyliden-cyclobutanon-(2) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur (LEBEDEW, Ж. 43, 830; *C.* 1911 II, 1915). — Kp_{770}: 148° bis 150°. D_4^{20}: 0,8704. n_α^{20}: 1,4260; n_D^{20}: 1,4283; n_β^{20}: 1,4338; n_γ^{20}: 1,4384.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_4H_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 183° (LEBEDEW, Ж. 43, 831; *C.* 1911 II, 1915).

12. ***[α-Formyl-äthyl]-cyclobutan, α-Cyclobutyl-propionaldehyd*** $C_7H_{12}O = H_2C<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ *(S. 21).* Die von KISHNER (Ж. 40, 680, 996; *C.* 1908 II, 1342, 1859) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2) (S. 15) erkannt worden (K., Ж. 42, 1215; *C.* 1911 I, 543).

13. ***Butyrylcyclopropan, Propyl-cyclopropyl-keton*** $C_7H_{12}O = {}^{H_2C}_{H_2C}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Propylmagnesiumbromid auf Cyclopropancarbonsäurenitril (MICHIELS, *C.* 1911 I, 66). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{747}: 150°. D^{20}: 0,9077. n_D^{20}: 1,4373. Unlöslich in Alkohol und Äther.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = C_3H_5\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 119—120° (MICHIELS, *C.* 1912 I, 1105).

14. ***1-Methyl-2-propionyl-cyclopropan, Äthyl-[2-methyl-cyclopropyl]-keton*** $C_7H_{12}O = H_2C<^{CH\cdot CH_3}_{CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3}$. *B.* Entsteht aus Äthyl-[γ-chlor-butyl]-keton beim Kochen mit alkoh. Ammoniak (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] 2, 441) oder beim Erhitzen mit festem Ätzkali auf 140—150° (W., *A. ch.* [9] 3, 142). Bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen von Äthyl-[γ-chlor-butyl]-keton mit Diäthylamin im Einschmelzrohr auf 150° (W., *A. ch.* [9] 3, 162). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 144—145°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch die 3 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat bei 100° zu [2-Methyl-cyclopropyl]-glyoxylsäure, durch die 7 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat zu 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) oxydiert (W., *A. ch.* [9] 3, 151).

Oxim $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_3H_4\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{15}: 99—100° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] 3, 143).

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_3H_4\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus Essigester). F: 96°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] 3, 144).

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{14}O$.

1. ***Cyclooctanon, Azelainketon, Azelaon*** $C_8H_{14}O = H_2C<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>CO$ *(S. 21).* *B.* Entsteht bei der Reduktion von Granatal (S. 49) mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* 44, 3435). — F: 32,3—32,8°. Kp_{718}: 200—202° (korr.); Kp_{12}: 78,6—78,8°.

S. 22, Z. 7 v. o. statt ***„Suberonaldehyd“*** *lies* ***„Suberanaldehyd“.***

2. ***1-Äthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = H_2C<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_2H_5$ *(S. 22).* *B.* {Durch Einw. von heißen Alkalilaugen auf 1-Äthyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) (LESER, *C. r.* 141, 1033}; *A. ch.* [8] 26, 234).

3. ***Acetylcyclohexan, Methyl-cyclohexyl-keton, Hexahydroacetophenon*** $C_8H_{14}O = H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 22).* *B.* Aus Hexahydrobenzoylchlorid und Methylmagnesiumjodid in Äther bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 773). Beim Hydrieren von 1-Acetyl-cyclohexen-(1) in Gegenwart von Nickel bei 160° (D., R., *C. r.* 151, 759). Entsteht neben [α-Amino-äthyl]-cyclohexan bei der Reduktion des Nitrosochlorids des Äthylidencyclohexans (Ergw. Bd. V, S. 35) mit Zinkstaub in Eisessig (WALLACH, *A.* 389, 191). — Kp_{25}: 72°; Kp_{760}: 179—180° (GODCHOT, *C. r.* 151, 1131). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung bei 15° Adipinsäure (G.). Bei der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung entsteht Hexahydrobenzoesäure (W.). Bei der Umsetzung mit 1 Mol PBr_5 in Petroläther unter Kühlung oder mit 1 Mol Brom bei 65—75° bildet sich 1-Brom-1-acetyl-cyclohexan (FAWORSKI, Ж. 44, 1390; *J. pr.* [2] 88, 693). Bei Einw. von Essigester in Gegenwart von Natriumäthylat erhält man Hexahydrobenzoyl-aceton (G.).

Oxim $C_8H_{15}ON = C_6H_{11}\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Tafeln (aus Äther). F: 60° (GODCHOT, C. r. 151, 1132). Kp_{20}: 145—150°. Leicht löslich. — Beim Sättigen der Lösung in Eisessig und Acetanhydrid mit Chlorwasserstoff unter Kühlung entsteht Acetamino-cyclohexan.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_6H_{11}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 22)*. Krystalle (aus Methanol). F: 176—177° (WALLACH, A. 389, 192), 177° (DARZENS, ROST, C. r. 151, 759).

1-Brom-1-acetyl-cyclohexan $C_8H_{13}OBr = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylcyclohexan und 1 Mol PBr_5 in Petroläther in der Kälte (FAWORSKI, Ж. 44, 1390; J. pr. [2] 88, 693). In geringerer Ausbeute aus Acetylcyclohexan und 1 Mol Brom bei 65° bis 75° (F.). — Kp_{13}: 97—101°. — Beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung entsteht 1-Acetyl-cyclohexanol-(1).

4. ***Cyclohexylacetaldehyd*** $C_8H_{14}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 22)*. *B.* Durch Oxydation von β-Cyclohexyl-äthylalkohol mit siedender verd. Chromschwefelsäure (SKITA, B. 48, 1694). — Kp_{10}: 79—80°.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 22)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153° (SKITA, B. 48, 1694).

5. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben einem ungesättigten Kohlenwasserstoff aus 1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclopentanol-(1) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder besser bei der Destillation mit wäßr. Oxalsäure-Lösung (MEERWEIN, UNKEL, A. 376, 159; M., A. 405, 143). Entsteht bei Oxydation von 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) mit Chromschwefelsäure (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 320). Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, C. r. 157, 180; H., CORNUBERT, C. r. 170, 700). — Sehr flüchtiges, nach Campher und Menthon riechendes Öl. Kp_{14}: 59,4°; Kp: 172,4—172,5° (M.); Kp_{758}: 172—172,5° (korr.) (v. AU., L.). D_4^{20}: 0,9134 (M.), 0,9145 (v. AU., L.). n_D^{20}: 1,4486 (M.); $n_\alpha^{19,9}$: 1,4462; $n_D^{19,9}$: 1,449; $n_\beta^{19,9}$: 1,4544; $n_\gamma^{19,9}$: 1,4594 (v. AU., L.). Schwer löslich in Wasser (M.). — Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) entsteht α.α-Dimethyl-adipinsäure (M., U.). Bei Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther erhält man 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) und eine geringe Menge 1.1′-Dioxy-2.2.2′.2′-tetramethyl-dicyclohexyl (M.). Durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(2) (H.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 200—201° (MEERWEIN, A. 405, 143), 197—198° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 321).

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexanon-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) $C_8H_{12}OCl_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Hydrierung von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) in verd. Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 317). — Nach Campher und Menthon riechende Prismen. F: 33°. Kp_{13}: 123°; Kp_{30}: 130°. $D_4^{36,5}$: 1,2284. $n_\alpha^{36,5}$: 1,4943; $n_D^{36,5}$: 1,497; $n_\beta^{36,5}$: 1,5037; $n_\gamma^{36,5}$: 1,5092. — Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entsteht 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_8(CHCl_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallpulver (aus Methanol). F: 195° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 318).

6. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)*** $C_8H_{14}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ *(S. 22)*. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 325). — Kp_8: 54°. $D_4^{18,6}$: 0,9068. $n_\alpha^{18,6}$: 1,4451; $n_D^{18,6}$: 1,448; $n_\beta^{18,6}$: 1,4535; $n_\gamma^{18,6}$: 1,4585.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 23)*. F: 198° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 325).

7. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_8H_{14}O = OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(4) durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 315). — Säulen. F: 38—40°. Kp_{14}: 72,4—73,4°. $D_4^{24,2}$: 0,9282. $n_\alpha^{24,2}$: 1,4513; $n_D^{24,2}$: 1,454; $n_\beta^{24,2}$: 1,4597; $n_\gamma^{24,2}$: 1,4648.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Methanol). F: 204° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 316).

$1^1.1^1$-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexanon-(4), 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(4) $C_8H_{12}OCl_2 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Hydrieren von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) in verd. Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. AUWERS, LANGE, *A.* **401**, 311). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47—48°. Kp_{15}: 142°; Kp_{22}: 148,5—149,5°. $D_4^{52,4}$: 1,2216. $n_\alpha^{52,4}$: 1,4946; $n_D^{52,4}$: 1,498; $n_\beta^{52,4}$: 1,5040; $n_\gamma^{52,4}$: 1,5097. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Natrium und feuchten Äther zu 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(4) reduziert.

Oxim $C_8H_{13}ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_8(CHCl_2):N\cdot OH$. Platten. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (v. AUWERS, LANGE, *A.* **401**, 313).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_8(CHCl_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F: 202—203° (bei schnellem Erhitzen) (v. AUWERS, LANGE, *A.* **401**, 313).

2.3.5.6.$1^1.1^1$-Hexachlor-1.1-dimethyl-cyclohexanon-(4), 2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(4) $C_8H_8OCl_6 = OC<\begin{smallmatrix}CHCl\cdot CHCl\\CHCl\cdot CHCl\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) in CS_2 im Sonnenlicht (AUWERS, *B.* **44**, 798). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 176° (Zers.). Schwerer löslicher als die niedrigerschmelzende Form. — Ist in trocknem Zustand unverändert haltbar. Beide Formen, die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende, gehen beim Erwärmen mit alkoh. Alkali, beim Erhitzen mit einer essigsauren Kaliumacetat-Lösung oder beim Kochen mit Wasser in 3.5.$1^1.1^1$-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) über; die niedrigerschmelzende Form wird durch Wasser wesentlich rascher angegriffen.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Chlor in CCl_4 auf 1 Mol 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) in Gegenwart von etwas Eisenpulver (AUWERS, *B.* **44**, 797). — Krystalle (aus Ligroin). F: 135—136° (Zers.). Ziemlich leicht löslich. — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam. Chemisches Verhalten s. o. bei der höherschmelzenden Form.

8. ***1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(3)*** $C_8H_{14}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei der Hydrierung von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3) in Gegenwart von kolloidem Palladium (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 83). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(2) in Äther unter Kühlung (K., BL., R., SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 65). — Kp_{11}: 84°; Kp: 178—179°.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 203—204° (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 84). Ziemlich leicht löslich in Methanol.

9. ***1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_8H_{14}O = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 23)*. $D_4^{19,5}$: 0,9116 (v. AUWERS, *A.* **420**, 99). $n_\alpha^{19,5}$: 1,4486; $n_D^{19,5}$: 1,451; $n_\beta^{19,5}$: 1,4569; $n_\gamma^{19,5}$: 1,4619.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 23)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (v. AUWERS, *A.* **420**, 100).

10. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 23)*. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Entsteht beim Hydrieren von 3-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 622; v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1230). Man erhitzt das Natriumsalz des 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3)-äthylesters mit Methyljodid auf dem Wasserbad und kocht das Reaktionsprodukt mit der berechneten Menge 10%iger Natronlauge (KÖ., BLENDERMANN, *J. pr.* [2] **88**, 258; BL., D. R. P. 266520; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1182; WALLACH, *A.* **397**, 201). Reinigung über das Oxim: W. — Kp_{16}: 53,6° bis 55,3°; Kp_{745}: 176—177° (v. AU., KR.); Kp: 174,5° (W.). D^{20}: 0,9140 (W.); D_4^{11}: 0,9203 (v. AU., KR.). n_D: 1,4476 (W.); $n_\alpha^{11,0}$: 1,4498; $n_D^{11,0}$: 1,452; $n_\beta^{11,0}$: 1,4581; $n_\gamma^{11,0}$: 1,4625 (v. AU., KR.).

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot OH$. **Höherschmelzende Form** *(S. 23)*. F: 119° (KÖTZ, BLENDERMANN, *J. pr.* [2] **88**, 258).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. **Höherschmelzende Form** *(S. 23)*. F: 196° (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 623), 196—197° (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1231).

11. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_8H_{14}O = OC<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2 —— CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ (*S. 24*). *B.* Entsteht beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.6) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **395**, 83). Man reduziert 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium (W., *A.* **396**, 278; **397**, 198). Entsteht aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 739). — Riecht nach 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Thujon. Kp: 179—179,5° (W., *A.* **395**, 84); Kp_{760}: 177,5—178° (H.). D_4^{20}: 0,9054 (H.); D^{22}: 0,9066 (W.). n_D^{20}: 1,4458 (H.); n_D^{22}: 1,4464 (W.). — Bei Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht γ-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure (W., *A.* **395**, 85). Bei Einw. von überschüssigem Brom in CCl_4 unter Kühlung entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(4) (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **156**, 1841). Durch Einw. von Calciumhydrid auf den Dampf des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(4) erhält man 1.3-Dimethyl-5-[2.4-dimethyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1170). Einw. von Natriumamid und Methyljodid: H. 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) liefert bei Umsetzung mit Cyanessigester in alkoh. Ammoniak 2.4-Dimethyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid; reagiert nicht mit Cyanacetamid (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 695).

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot OH$. F: 98—99° (WALLACH, *A.* **395**, 84).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 24*). Krystalle (aus Alkohol). F: 190—191° (WALLACH, *A.* **397**, 198).

x.x.x.x-Tetrabrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(4) $C_8H_{10}OBr_4$. *B.* Entsteht bei Einw. von überschüssigem Brom auf 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) in CCl_4 unter Kühlung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **156**, 1841). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 62—63°.

12. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)*** $C_8H_{14}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CO —— CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ (*S. 24*). *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium (WALLACH, *A.* **397**, 199). Entsteht neben anderen Produkten aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 200° unter 75—80 mm Druck (ZELINSKY, *B.* **44**, 2779). — Kp_{12}: 70—72°; Kp: 180° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 285); Kp: 181,5—182°; D^{19}: 0,895; n_D: 1,4425 (W.; vgl. a. v. AU., H., TR.). — Bei Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung entstehen zwei x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanone-(5) mit den Schmelzpunkten 163—164° bezw. 60—61° (W., *A.* **414**, 325). Liefert mit Zink und Bromessigsäureäthylester in Benzol 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-essigsäure-(5)-äthylester (v. AU., H., *B.* **48**, 1384).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 24*). F: 188—191° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 287), 201° (WALLACH, *A.* **397**, 200).

x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(5) vom Schmelzpunkt 163—164°. $C_8H_{12}OBr_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(5) vom Schmelzpunkt 60—61° bei Einw. von 2 Mol Brom auf 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, *A.* **414**, 325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°; der Schmelzpunkt liegt bei sehr schnellem Erhitzen etwas höher. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Wird von kaltem Alkali kaum angegriffen.

x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(5) vom Schmelzpunkt 60—61°. $C_8H_{12}OBr_2$. *B.* Entsteht neben kleinen Mengen x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(5) vom Schmelzpunkt 163—164° bei Einw. von 2 Mol Brom auf 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, *A.* **414**, 326). — Prismen (aus Alkohol). F: 60—61°. — Liefert beim Schütteln mit verd. Kalilauge 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.5)[1]) und 2.4-Dimethyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1).

13. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$ (*S. 24*). *B.* [Bei Einw. von 10%iger Kalilauge auf 1.4-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) ... (LESER, *Bl.* [3] **25**, 199]; *A. ch.* [8] **26**, 240). Man kondensiert rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Oxalester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung, setzt das Reaktionsprodukt mit Methyljodid um und kocht mit verd. Natronlauge (KÖTZ, BLENDERMANN, MEYER, *B.* **45**, 3704; BL., D. R. P. 266520; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1182; WALLACH, *A.* **397**, 197). — Kp_{10}: 51° (K., BL., M.).

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] WALLACH, *A.* **437**, 185.

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot OH$ *(S. 24)*. F: 97—98° (Leser, *A. ch.* [8] **26**, 240; Kötz, Blendermann, Meyer, *B.* **45**, 3704), 101° (Wallach, *A.* **397**, 197).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 24)*. F: 176—177° (Leser, *A. ch.* [8] **26**, 241), 178—180° (Wallach, *A.* **397**, 197).

b) ***Optisch-inaktives 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$ *(S. 24)*. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6) in Methanol in Gegenwart von Palladium (Wallach, *A.* **397**, 192). Beim Erwärmen von 1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2) mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **396**, 268; **397**, 193). Man kondensiert inaktives 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Oxalester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung, setzt das Reaktionsprodukt mit Methyljodid um und kocht mit verd. Natronlauge (W., *A.* **397**, 197; vgl. a. Blendermann, D. R. P. 266520; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1182). — Riecht nach Menthon. Kp: 178°; D^{20}: 0,9025; n_D^{20}: 1,4446 (W.). — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure oder Chromessigsäure entsteht β-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure (W.).

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 108—109° (Wallach, *A.* **397**, 193).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 25)*. Krystalle (aus Methanol). F: 175—176° (Wallach, *A.* **397**, 192).

c) ***1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Kötz, Schaeffer, *J. pr.* [2] **88**, 623). — Kp: 176°. — Beim Einleiten von Chlor in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ entsteht 3-Chlor-1.4-dimethyl-cyclohexanon-(2) (K., Blendermann, Kárpáti, Rosenbusch, *A.* **400**, 52).

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 97° (Kötz, Schaeffer, *J. pr.* [2] **88**, 624).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 157° (Kötz, Schaeffer, *J. pr.* [2] **88**, 624).

3-Chlor-1.4-dimethyl-cyclohexanon-(2) $C_8H_{13}OCl = CH_3\cdot HC{<}{CO\cdot CHCl \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur (Kötz, Blendermann, Kárpáti, Rosenbusch, *A.* **400**, 52). — Nach Menthon riechende Flüssigkeit. Reizt die Schleimhäute. Kp_{15}: 108—109°. — Ist unter Luftausschluß längere Zeit beständig. Beim Kochen mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung entsteht 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-on-(2) (K., Bl., R., Sirringhaus, *A.* **400**, 69).

14. ***1-Isopropyl-cyclopentanon-(2)***, 1-Methoäthyl-cyclopentanon-(2) $C_8H_{14}O = {H_2C\cdot CO \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 25)*. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Wallach, *A.* **394**, 370). — Kp: 176,5—177,5°. D^{21}: 0,9000. n_D^{21}: 1,4419. — Gibt eine Monobenzal-Verbindung vom Schmelzpunkt 79—80°.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 25)*. Krystalle (aus Methanol). F: 197° (Wallach, *A.* **394**, 370).

15. ***1-Isopropyl-cyclopentanon-(3), Dihydrotanacetophoron***, 1-Methoäthyl-cyclopentanon-(3) $C_8H_{14}O = {OC\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 25)*. *B.* Beim Hydrieren von 1-Isopropyl-cyclopenten-(1)-on-(3) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Wallach, *A.* **381**, 84). Man behandelt 2-Isopropyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1) in schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf (W., *A.* **388**, 57). Man erwärmt 3-Isopropyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) in 50%iger Essigsäure mit PbO_2 auf dem Wasserbad (Hintikka, *C.* **1914** I, 789). — Kp: 188—189°; D^{22}: 0,900; n_D^{22}: 1,4428 (W., *A.* **388**, 59). — Bei längerer Einw. von alkoh. Alkali entsteht 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4) (W., *A.* **414**, 223). Durch Umsetzung mit 2 Mol Benzaldehyd in alkoh. Alkali erhält man 1-Isopropyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3) (Bouveault, Blanc, *C. r.* **146**, 235; W., *A.* **388**, 60). Setzt man 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3) mit Zink und α-Brom-propionsäureester in Benzol um, kocht das Reaktionsprodukt mit Acetanhydrid, verseift mit alkoh. Kalilauge und destilliert die so gewonnene Säure im Wasserstoffstrom, so erhält man neben anderen Produkten 3-Isopropyl-1-äthyliden-cyclopentan (W., *A.* **394**, 204).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 25)*. F: 192—193° (WALLACH, *A.* **384**, 204), 198° (HINTIKKA, *C.* **1914** I, 789). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.).

16. ***1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan*** $C_8H_{14}O = \frac{H_2C \cdot CH_2}{H_2C \cdot CH_2} > C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid in geringer Menge bei der Umsetzung mit Zinkdimethyl (MEERWEIN, *A.* **405**, 172), in guter Ausbeute bei Einw. von 1 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung (M., *A.* **417**, 264). — Öl. Riecht nach Campher und Pfefferminz. Kp_{10}: 48,4°. D_4^{20}: 0,9104. n_D^{20}: 1,4430. — Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther erhält man 1-Methyl-1-[α-oxy-äthyl]-cyclopentan und α.α'-Dimethyl-α.α'-bis-[1-methyl-cyclopentyl]-äthylenglykol (M., *A.* **417**, 267).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 143—144° (MEERWEIN, *A.* **417**, 265). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin.

17. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)*** $C_8H_{14}O = \frac{OC \cdot CH(CH_3)}{H_2C —— CH_2} > C(CH_3)_2$ *(S. 26)*. *B.* Durch Oxydation des Kaliumsalzes der [2.3.3-Trimethyl-cyclopentyliden]-essigsäure mit $KMnO_4$ (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 77). — Nach Campher und Pfefferminz riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 167—169° (korr.). $D_4^{20,5}$: 0,8942. — Durch Einw. von Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge entsteht 1.1.2-Trimethyl-4-benzal-cyclopentanon-(3).

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_5:N \cdot OH$ *(S. 26)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° bis 105,5° (korr.) (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 78).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_5:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 221,5—222° (korr.; Zers.) (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 78).

18. ***1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{14}O = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CO}{H_2C \cdot CH_2} > C(CH_3)_2$. Inaktive Form *(S. 26)*. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)[1]) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 300). — Kp: 151—152° (korr.). D_4^{20}: 0,8781. n_D^{20}: 1,4306. — Bei nacheinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid entsteht 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclopentanon-(2).

19. ***1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(4)*** $C_8H_{14}O = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CH_2}{OC \cdot CH_2} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(3) beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 331). — Nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit. Kp: 159,5—161°. D^{18}: 0,8785. n_D: 1,4330. — Liefert bei der Oxydation mit warmer Chromschwefelsäure β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure. Bildet ein flüssiges Oxim.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_5:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 171—173,5° (WALLACH, *A.* **414**, 331).

20. ***1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)*** $C_8H_{14}O = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CH_2}{H_2C \cdot CO} > C(CH_3)_2$ [2]). *B.* Entsteht bei Hydrierung von 1.1.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **408**, 207; vgl. a. W., *A.* **414**, 332).

21. ***1.2.4-Trimethyl-cyclopentanon-(3)*** $C_8H_{14}O = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CO}{CH_3 \cdot HC \cdot CH_2} > CH \cdot CH_3$.

Rechtsdrehende Form [3]). *B.* Durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid auf rechtsdrehendes 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4) in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1619). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{770}: 158—159° (korr.). D_4^{20}: 0,8778. n_D^{20}: 1,4316. $[\alpha]_D^{20}$: +103° 41'. — Einw. von Natriumamid und Methyljodid: H., C.

---

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **179**, 315.

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von WALLACH (*A.* **437**, 193) als Gemisch erkannt.

[3]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

22. ***Valeryl-cyclopropan, Butyl-cyclopropyl-keton*** $C_8H_{14}O$ = $\frac{H_2C}{H_2C}\!>\!CH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Butylmagnesiumbromid auf Cyclopropancarbonsäurenitril (MICHIELS, *C.* **1911** I, 66). — Kp_{747}: 171—172°. D^{20}: 0,8782. n_D^{20}: 1,4351. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_3H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. F: 105—106° (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105).

23. ***Isovaleryl-cyclopropan, Isobutyl-cyclopropyl-keton*** $C_8H_{14}O$ = $\frac{H_2C}{H_2C}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf Cyclopropancarbonsäurenitril (MICHIELS, *C.* **1911** I, 66). — Kp_{757}: 161°. D^{20}: 0,8735. n_D^{20}: 1,4328.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_3H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 138—139° (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105).

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{16}O$.

1. ***Cyclononanon*** $C_9H_{16}O$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}\!>\!CO$ *(S. 27).* Die im *Hptw.* beschriebenen Präparate haben wahrscheinlich nur wenig Cyclononanon enthalten (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 389).

2. ***1.1-Dimethyl-cycloheptanon-(2)*** $C_9H_{16}O$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1) mit Schwefelsäure oder Oxalsäure (MEERWEIN, *A.* **396**, 204, 234; TARBOURIECH, *C. r.* **156**, 75). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 82°; Kp_{760}: 189° (T.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung α-Oxo-β.β-dimethyl-pimelinsäure (T.). Oxydation mit Salpetersäure: M.

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2C_7H_{10}:N\cdot OH$. F: 85° (TARBOURIECH, *C. r.* **156**, 76).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C_7H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169° (MEERWEIN, *A.* **396**, 239), 176° (TARBOURIECH, *C. r.* **156**, 76).

3. ***Propionyl-cyclohexan, Äthyl-cyclohexyl-keton, Hexahydropropiophenon*** $C_9H_{16}O = H_2C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 27).* *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure oder von Oxalsäure-Lösung auf 1-[α-Oxy-propyl]-cyclohexanol-(1) (MEERWEIN, *A.* **419**, 167). — Riecht nach Amylacetat. Kp: 196°; Kp_{19}: 88—89°. D_4^{20}: 0,9105. n_D^{20}: 1,4530.

Oxim $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$ *(S. 27).* Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 70° bis 72° (MEERWEIN, *A.* **419**, 166).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_6H_{11}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 27).* Blättchen (aus Alkohol). F: 150—152° (MEERWEIN, *A.* **419**, 167).

4. ***Acetonylcyclohexan, Cyclohexylaceton, Methyl-hexahydrobenzyl-keton*** $C_9H_{16}O = H_2C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 27).* *B.* Aus Cyclohexylessigsäurechlorid und $CH_3\cdot MgI$ bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775). Durch Reduktion von [Cyclohexen-(1)-yl]-aceton mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium (WALLACH, *A.* **394**, 377). Cyclohexylaceton entsteht neben β-Cyclohexyl-propionaldehyd, wenn man Allylcyclohexan mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in feuchtem Äther umsetzt und das hierbei erhaltene Gemisch von β-Jod-γ-cyclohexyl-propylalkohol und β'-Jod-β-cyclohexyl-isopropylalkohol mit Silbernitrat in feuchtem Äther behandelt; bei Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Allylcyclohexan in Methanol oder Alkohol erhält man ein Gemisch der entsprechenden Methyl- bezw. Äthyläther, das beim aufeinanderfolgenden Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und verd. Schwefelsäure Cyclohexylaceton neben β-Cyclohexyl-propionaldehyd liefert (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 179, 181). — Kp_{12}: 82—85° (DA., R.); Kp: 200° (W.); Kp_{760}: 194—195° (korr.) (GUERBET, *C. r.* **164**, 954; *Bl.* [4] **23**, 75). D^0: 0,9350 (G.); D^{20}: 0,9050 (W.). n_D: 1,4514 (W.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Hexahydrobenzoesäure (G.). Durch Oxydation mit Hypobromitlösung erhält man Cyclohexylessigsäure (W.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 27).* F: 171° bis 172° (WALLACH, *A.* **394**, 377; **397**, 196 Anm. 1), 176° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775). 183° (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 179), 183—184° (GUERBET, *Bl.* [4] **23**, 76).

5. ***β-Cyclohexyl-propionaldehyd*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Man oxydiert γ-Cyclohexyl-propylalkohol mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (SKITA, *B.* **48**, 1693). β-Cyclohexyl-propionaldehyd entsteht beim Erwärmen von γ-Cyclohexyl-α-propylen-oxyd (Syst. No. 2363) mit 20%iger Schwefelsäure (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 179). Vgl. ferner den Artikel Cyclohexylaceton (S. 22). — Kp_{15}: 87—88° (SK.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128° (korr.) (SKITA, *B.* **48**, 1693), 137° (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 179).

6. ***1-Isopropyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) durch Oxydation mit warmer Chromschwefelsäure (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 175). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp: 208°; Kp_{62}: 119°. — Wird durch $KMnO_4$ zu β-Isopropyl-adipinsäure, Aceton und Essigsäure oxydiert.

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_9:N\cdot OH$. Farblose, zähe Flüssigkeit. Kp_{37}: 155° (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 176).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 186—187° (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 176). Schwer löslich in Aceton, Chloroform und Benzol.

7. ***1-Isopropyl-cyclohexanon-(4)***, 1-Methoäthyl-cyclohexanon-(4) $C_9H_{16}O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 28)*. *B.* Man hydriert das Gemisch der beiden 1-Isopropyl-cyclohexenone-(4) (aus Sabinaketon) *(Hptw., Bd. VII, S. 63)* in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **397**, 208). — Kp: 214—214,5°. D^{19}: 0,9175. n_D^{19}: 1,4561. — Liefert mit Benzaldehyd 1-Isopropyl-3.5-dibenzal-cyclohexanon-(4).

8. ***1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan, 1-Methyl-hexahydroacetophenon*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 28)*. Zur Bildung aus 1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1) (TARBOURIECH, *C. r.* **149**, 863) vgl. MEERWEIN, *A.* **396**, 234. — Gibt bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (M.). Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung erhält man [1-Methyl-cyclohexyl]-glyoxylsäure, neben einer kleinen Menge einer Verbindung vom Kp_{25}: ca. 220° (T., *C. r.* **150**, 1606).

9. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2 — CH_2}>CH\cdot C_2H_5$[1]). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) durch nacheinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Äthyljodid in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 182). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{745}: 194—196° (korr.). D_4^{20}: 0,9162. n_D^{20}: 1,4555. — Einw. von Natriumamid und Äthyljodid: H.

10. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanon-(4)*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 — CO}>CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 741). — Nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp_{761}: 196—198°. D_4^{20}: 0,8996. n_D^{20}: 1,4494. — Einw. von Natriumamid und Äthyljodid: H.[1])

11. ***1-Methyl-3-acetyl-cyclohexan*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_3$. Optisch-aktive Form. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des linksdrehenden 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexans durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (WALLACH, HAWORTH, *A.* **389**, 194). Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (HAWORTH, PERKIN, W., *A.* **399**, 170; *Soc.* **103**, 1239). — Kp: 199—202°; D^{19}: 0,912; n_D^{19}: 1,4517 (H., P., W.). — Bei der Oxydation mit Hypobromit-Lösung entsteht 3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (W., H.). Liefert mit $CH_3\cdot MgI$ ein rechtsdrehendes m-Menthanol-(8) (H., P., W.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 180—181° (W., H., *A.* **389**, 194).

12. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{16}O = C_2H_5\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ *(vgl. S. 29)*.

---

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

a) ***Optisch-aktives (?) Präparat von Kötz, Blendermann.*** *B.* Ein vermutlich optisch-aktives Präparat entsteht, wenn man rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) zuerst mit Oxalester und Natriumäthylat und dann mit Äthyljodid umsetzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt mit $10^0/_0$iger Natronlauge kocht (KÖTZ, BLENDERMANN, *J. pr.* [2] **88**, 259). — Nach Menthon riechendes Öl. Kp_{17}: 81—82°.

b) ***Inaktives Präparat von Wallach.*** *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **397**, 205). Aus 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexandiol-(3.4) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **397**, 206). — Kp: 197°. D^{20}: 0,9000. n_D: 1,4485. — Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure β-Methyl-δ-propionyl-n-valeriansäure.

Oxim $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_8(C_2H_5):N \cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 80° (WALLACH, *A.* **397**, 206).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_8(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 178—181° (WALLACH, *A.* **397**, 205).

c) ***Inaktives Präparat von Haller.*** *B.* Eine als 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3) angesehene Verbindung entsteht aus dl-1-Methyl-cyclohexanon-(3) bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 738)[1]. — Flüssigkeit von menthonartigem Geruch. Kp_{760}: 194—196°. D_4^{17}: 0,9037. n_D^{17}: 1,4515.

13. ***1-Methyl-4-acetyl-cyclohexan, 4-Methyl-hexahydro-acetophenon*** $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 29)*. *B.* Beim Hydrieren von 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) und von 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(3) in wäßr. Suspension in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **381**, 89, 90). Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion des Nitrosochlorids des 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexans mit Zinkstaub und Eisessig (W., *A.* **381**, 87). — Kp: 195—197°. D^{18}: 0,9055. n_D^{18}: 1,4509.

Oxim $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 57° bis 59°. Kp_{15}: 125—130° (WALLACH, *A.* **381**, 91).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 29)*. Krystalle (aus Methanol). F: 159° (WALLACH, *A.* **381**, 91). Ein mehrere Monate altes Präparat zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 175°.

1.2-Dibrom-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_9H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot BrC{<}{CHBr \cdot CH_2 \atop CH_2—CH_2}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) in Eisessig (WALLACH, *A.* **414**, 205). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 61°. — Einw. von Kalilauge: W. Beim Kochen mit Eisessig entsteht eine geringe Menge 4-Acetyl-toluol.

Oxim des 1.2-Dibrom-1-methyl-4-acetyl-cyclohexans $C_9H_{15}ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_9Br_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$ *(S. 29)*. F: ca. 130° (ROBERTS, *Soc.* **109**, 793), 132—133° (GRIMAL, *C. r.* **135**, 583; vgl. R.).

14. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{16}O = H_2C{<}{CO \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 —— CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1110). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 190,5° bis 191°. D_{22}^{22}: 0,9213. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht δ-Methyl-δ-acetyl-n-capronsäure.

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_7:N \cdot OH$. Riecht nach Campher. Nadeln (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 95° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1110). Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schuppen (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1110). Sehr wenig löslich in Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton.

15. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{16}O = H_2C{<}{CH(CH_3) \cdot CO \atop CH_2 —— CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *V.* Im äther. Ladanumöl (MASSON, *C. r.* **154**, 517). — *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 180)[2]. — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 178—179° (korr.)

---

[1]) Vgl. hierzu Anm. 2 auf S. 8.

[2]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **170**, 700.

(H.); Kp_{16}: 66—67° (M.). D_4^{18}: 0,9043 (H.); D^0: 0,922 (M.). n_D^{18}: 1,4493 (H.); n_D^{22}: 1,4494 (M.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *a.a*-Dimethyl-*δ*-acetyl-n-valeriansäure (M.). Bei nacheinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid entsteht 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanon-(2) (H.).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot OH$. F: 106°. Kp_{17}: 126—127° (Masson, *C. r.* **154**, 518).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 220—221° (Masson, *C. r.* **154**, 518).

x-Brom-1.1.3-trimethyl-cyclohexanon-(2) $C_9H_{15}OBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(2) in CS_2 (Masson, *C. r.* **154**, 518). — F: 41°.

16. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_9H_{16}O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ *(S. 29)*. *B.* Durch Reduktion von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium (v. Auwers, *A.* **420**, 111). — Kp: 190—191°. $D_4^{15,3}$: 0,9061. $n_\alpha^{15,3}$: 1,4493; $n_D^{15,3}$: 1,451; $n_\beta^{15,3}$: 1,4576; $n_\gamma^{15,3}$: 1,4625.

17. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5), Dihydroisophoron*** $C_9H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ *(S. 30)*. *B.* Man leitet Isophoron mit Wasserstoff über Nickel bei 180° unter 70—75 mm Druck (Zelinsky, *B.* **44**, 2780). — Kp: 198—199° (Wallach, *A.* **414**, 328); Kp_{16}: 73—75° (Skita, Meyer, *B.* **45**, 3593). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung unter 1 Atm. Überdruck 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5) vom Schmelzpunkt 52° (Sk., M.). Einw. von 4.4'-Bis-[*a*-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$: v. Braun, *B.* **43**, 1499.

x.x-Dibrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexanon-(5) $C_9H_{14}OBr_2$. *B.* Entsteht bei Einw. von 2 Mol Brom auf 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5) in Eisessig unter Kühlung (Wallach, *A.* **414**, 328). — Krystalle (aus Methanol). F: 90°. — Liefert beim Schütteln mit verd. Kalilauge 1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)[1]), 1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(3) und andere Produkte.

18. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5)*** $C_9H_{16}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{———}CO}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5) durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (v. Auwers, *A.* **420**, 103). — Kp: 194—195°. $D_4^{14,4}$: 0,8998. $n_\alpha^{14,4}$: 1,4483; $n_D^{14,4}$: 1,450; $n_\beta^{14,4}$: 1,4565; $n_\gamma^{14,4}$: 1,4614.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 175,5—176,5° (v. Auwers, *A.* **420**, 104).

19. ***1.3.5-Trimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{16}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CO$ [2]). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (Haller, *C. r.* **157**, 740). — Kp_{748}: 184—185°. D_4^{20}: 0,8992. n_D^{20}: 1,4458. — Gibt bei Einw. von Natriumamid und Methyljodid 1.1.3.5-Tetramethyl-cyclohexanon-(2).

20. ***Butyryl-cyclopentan, Propyl-cyclopentyl-keton*** $C_9H_{16}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester mit Propylmagnesiumbromid umsetzt und das so gewonnene Reaktionsgemisch mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder mit heißer wäßr. Oxalsäure-Lösung behandelt (Meerwein, *A.* **419**, 160). — Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 198°.

Oxim $C_9H_{17}ON = C_5H_9\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Farbloses Öl. Kp_{21}: 135—138° (Meerwein, *A.* **419**, 161).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_5H_9\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 110—111° (Meerwein, *A.* **419**, 161).

21. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2), Dihydrocampherphoron, Dihydropulegenon*** $C_9H_{16}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] Wallach, *A.* **437**, 186.

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

a) *Inaktives 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2)* $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6O\cdot CH_3$ *(S. 31)*. *B.* Aus Pulegenon (S. 56) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium (WALLACH, *A.* 418, 50). Aus 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (W., *A.* 414, 343, 345). — Kp: 184—185°; D^{20}: 0,889; n_D: 1,4402 (W., *A.* 414, 343).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 31)*. F: 71—72° (WALLACH, *A.* 414, 344).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 31)*. F: 198° bis 199° (WALLACH, *A.* 414, 344), bei schnellem Erhitzen 200° (W., *A.* 418, 50). Sehr wenig löslich.

b) ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanone-(2) von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6O\cdot CH_3$.

α) ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2) von Wallach*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion eines Gemisches der festen Nitrosochloride des Apofenchens (Ergw. Bd. V, S. 41) mit Zinkstaub und Eisessig (WALLACH, *A.* 379, 196; W., Privatmitt.).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 78° (W., *A.* 379, 197).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 197—198° (W., *A.* 379, 197).

β) ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2) von Semmler*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6O\cdot CH_3$ *(S. 32)*. *B.* Durch Hydrieren von Campherphoron in Gegenwart von Nickel bei 130° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 156, 471; *Bl.* [4] 13, 600). — Nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp: 182—183°. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280° in 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan übergeführt. Bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid bezw. Isopropylmagnesiumjodid entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch, das bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan bezw. 1-Methyl-2.3-diisopropyl-cyclopentan liefert [1]).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 32)*. F: 78° (G., T., *C. r.* 156, 471; *Bl.* [4] 13, 600).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 32)*. F: 197° bis 198° (G., T., *C. r.* 156, 471; *Bl.* [4] 13, 600).

22. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(4)*** $C_9H_{16}O =$
$(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2$ / $OC\cdot CH_2$ $>CH\cdot CH_3$ *(S. 32)*. *B.* Man reduziert dl-1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(4) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* 394, 374). — Riecht nach Menthon. Kp: 186—187°. D^{20}: 0,8850. n_D^{20}: 1,4392. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure β-Methyl-γ-isobutyryl-buttersäure.

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$. F: 66° (WALLACH, *A.* 394, 374).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 32)*. F: 179° (WALLACH, *A.* 394, 374).

23. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5)*** $C_9H_{16}O =$
$(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CO$ $>CH\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexandion-(5.6) [aus 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5) über die Dibrom-Verbindung] mit 33%iger Kalilauge auf 140° und destilliert das hierbei gewonnene Reaktionsprodukt (Oxycarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3$?) mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 414, 362). — Kp: 191—192°. D^{16}: 0,8881. n_D: 1,4430.

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle. F: 91—92° (WALLACH, *A.* 414, 362).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 150—151° (WALLACH, *A.* 414, 362). Leicht löslich in Methanol.

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von KASANSKY, *B.* 62, 2205.

24. ***1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanon-(4)*** $C_9H_{16}O = \frac{(CH_3)_2C\cdot CH_2}{(CH_3)_2C\cdot CH_2}>CO$. *B.* Entsteht bei der Reduktion von 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) oder 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2244). — Nach Campher riechende Schuppen (aus verd. Alkohol und Äther). F: 130°. Sublimiert sehr leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung *a.a.β.β*-Tetramethyl-glutarsäure. Kondensiert sich nur schwer mit Aldehyden in Gegenwart von Natriumäthylat.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_4C_3H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 223° (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2245).

25. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentanon-(3)*** $C_9H_{16}O = \frac{(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)}{CH_3\cdot HC\text{——}CH_2}>CO$. *B.* Durch Reduktion von 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 286). Durch Oxydation von 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentanol-(3) mit Chromsäure (L.). — Kp: 178—180°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_4C_5H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Existiert in 2 Modifikationen: a) F: 232°; schwer löslich in Alkohol. b) Krystalle (aus Benzol); F: 182°; leichter löslich in Alkohol (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 286).

26. ***1.1.3.3-Tetramethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{16}O = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\cdot C(CH_3)_2}>CO$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)[1]) oder 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) durch nacheinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 300). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 155—156° (korr.). D_4^{20}: 0,8653. n_D^{20}: 1,4288. — Beim Kochen mit Natriumamid in Toluol entsteht *a.a.δ*-Trimethyl-n-capronsäureamid.

27. ***1.1.3.4-Tetramethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{16}O = \frac{CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_3)}{H_2C\cdot C(CH_3)_2}>CO$ [2]). Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.2.4-Trimethyl-cyclopentanon-(3) bei nacheinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1619). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{768}: 165—166° (korr.). D_4^{20}: 0,8668. n_D^{20}: 1,4321. $[a]_D^{20}$: +70° 8′.

28. ***Isoamyl-cyclopropyl-keton*** $C_9H_{16}O = \frac{H_2C}{H_2C}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und Cyclopropancarbonsäurenitril (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105). — Kp_{765}: 183—185°. D_4^{20}: 0,8741. n_D^{20}: 1,4406.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_3H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 140° bis 141° (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105).

7. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptanon-(3), Tetrahydroeucarvon*** $C_{10}H_{18}O = \frac{CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ *(S. 33)*. Zur Frage der Identität der im folgenden beschriebenen Präparate vgl. WALLACH, *A.* **414**, 369. — *B.* Bei der Reduktion von Eucarvon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **381**, 67). Aus Tetrahydroeucarvoxim (S. 28) beim Erwärmen mit Schwefelsäure (W., *A.* **403**, 89). — Kp: 208° bis 209° (W., *A.* **381**, 67); Kp_{19}: 85,5° (W., *A.* **414**, 369). D^{18}: 0,9095; n_D^{18}: 1,4568 (W., *A.* **381**, 67). D^{20}: 0,9065; n_D^{20}: 1,4554 (aus dem Semicarbazon regeneriert) (W., *A.* **381**, 68). — Liefert bei der Einw. von Amylnitrit und konz. Salzsäure entgegen den Angaben von BAEYER (*B.* **31**, 2072) Nitrosotetrahydroeucarvon (Syst. No. 667) und in geringer Menge eine bei ca. 82° schmelzende Verbindung (W., *A.* **403**, 89). Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig in der Kälte 4-Brom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3), mit 2 Mol Brom in der Wärme 2.4-Dibrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3) (W., *A.* **414**, 369, 372). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin ein öliges Produkt (W., *A.* **403**, 89).

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **179**, 315.

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Oxim, Tetrahydroeucarvoxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_7H_8{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Eucarvoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* **403**, 88). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 56—57°. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Tetrahydroeucarvon.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_3C_7H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. In Essigester sehr wenig lösliche Modifikation *(S. 33)*. Blätter (aus Methanol). F: 201°; ziemlich löslich in Methanol (WALLACH, *A.* **381**, 68).

4-Brom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3), Bromtetrahydroeucarvon $C_{10}H_{17}OBr =$
$$\begin{matrix} CH_3\cdot BrC\cdot CO\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$$
B. Aus Tetrahydroeucarvon und 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, *A.* **414**, 369). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 32°. — Liefert bei der Einw. von Kalilauge 1.1.4-Trimethyl-cycloheptanol-(4)-on-(3).

2.4-Dibrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3), Dibromtetrahydroeucarvon
$$C_{10}H_{16}OBr_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot BrC\cdot CO\cdot CHBr \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$$
B. Aus Tetrahydroeucarvon und 2 Mol Brom in Eisessig in der Wärme (WALLACH, *A.* **414**, 372; **418**, 59). — Prismen (aus Alkohol). F: 68°. — Läßt sich nicht weiter bromieren. Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge einen bei 138—140° siedenden Kohlenwasserstoff(?), eine ungesättigte Verbindung (Kp_8: 93—95°), die bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium ein Keton $C_{10}H_{18}O$ (Kp: 223—225°; Oxim, F: 55—56°; Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$, F: 212—213°) liefert, und eine feste Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.). Bei der Einw. von Natriummethylat in Methanol entstehen eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.) und geringe Mengen der festen Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.).

Säure $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Aus Dibromtetrahydroeucarvon beim Erwärmen mit Kalilauge oder (in sehr geringer Menge) beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol (WALLACH, *A.* **414**, 373; **418**, 62). — Krystalle (aus Eisessig). F: 91,5—92,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ (s. u.), eine Säure $C_{10}H_{14}O_3$ (s. u.) und in sehr geringer Menge eine Säure vom Schmelzpunkt 90—91°. — $AgC_{10}H_{15}O_2$. Ziemlich leicht löslich.

Säure $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Aus der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. o.) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (WALLACH, *A.* **418**, 64). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 159—160°. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 eine Säure $C_{10}H_{14}O_3$ (s. u.).

Säure $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Aus der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. o.) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung oder aus der Säure $C_{10}H_{16}O_3$ bei der Oxydation mit CrO_3 (WALLACH, *A.* **418**, 64). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 187°. Destilliert unzersetzt oberhalb 187°. Leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in heißem Wasser. — Recht beständig gegen CrO_3. Wird von $KMnO_4$ weiter oxydiert.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Aus Dibromtetrahydroeucarvon und Natriummethylat in Methanol (WALLACH, *A.* **414**, 374; **418**, 66). — Nach Gewürznelken riechendes Öl. Kp: 218° bis 219°; Kp_7: 90°. D^{19}: 0,9750. n_D^{19}: 1,4693. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Wird von $KMnO_4$ kaum angegriffen. Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessig ein öliges Bromid.

4.5-Dibrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3), Dibromtetrahydroeucarvon
$$C_{10}H_{16}OBr_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot BrC\cdot CO\cdot CH_2 \\ BrHC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$$
B. Aus β-Dihydroeucarvon und Brom in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, *A.* **418**, 54). — Prismen (aus Methanol + Äther). F: 71—72°. — Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig 2.4.5-Tribrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3). Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge ein ungesättigtes Keton, dessen Semicarbazon bei 194—195° schmilzt, und α-Cyclogeraniumsäure.

2.4.5-Tribrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3), Tribromtetrahydroeucarvon
$$C_{10}H_{15}OBr_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot BrC\cdot CO\cdot CHBr \\ BrHC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$$
B. Aus 4.5-Dibrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3) und Brom in Eisessig in der Wärme (WALLACH, *A.* **418**, 58). — Krystalle (aus Methanol). F: 104—105° nach vorherigem Sintern. — Wird von Kalilauge bei 70° langsam angegriffen.

Nitrosotetrahydroeucarvon $C_{10}H_{17}O_2N = C_{10}H_{17}O(NO)$ ist desmotrop mit dem Oxim-(2) des 1.1.4-Trimethyl-cycloheptandions-(2.3) (Syst. No. 667).

2. ***Butyryl-cyclohexan, Propyl-cyclohexyl-keton, Hexahydrobutyrophenon*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propenyl-cyclohexyl-carbinol bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 195—200°, neben Butylcyclohexan (DOURIS, *C. r.* **157**, 57). Aus Hexahydrobenzoylchlorid und Propylmagnesiumbromid in Äther bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 773). — Kp_{13}: 94° (DA., R.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_{11}):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 153—154° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774), 155° (DOURIS, *C. r.* **157**, 57).

3. ***Äthyl-hexahydrobenzyl-keton*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-hexahydrobenzyl-carbinol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (GUERBET, *C. r.* **165**, 561; *Bl.* [4] **23**, 80). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 220—222°; Kp_{31}: 123—124°. D^0: 0,917. Sehr wenig löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cyclohexylessigsäure und Essigsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismatische Nadeln (aus Methanol). F: 145—146°; löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (GUERBET, *C. r.* **165**, 561; *Bl.* [4] **23**, 80).

4. ***Isobutyryl-cyclohexan, Isopropyl-cyclohexyl-keton*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Isopropyl-cyclohexyl-carbinol (aus Isobutyraldehyd und Cyclohexylmagnesiumbromid) mit Chromschwefelsäure (FAWORSKI, CHARITONOWA, Ж. **44**, 1393; *J. pr.* [2] **88**, 695). — Kp_{11}: 83°. — Gibt mit PBr_5 in Petroläther oder, in geringerer Menge, mit Brom in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser [α-Brom-isopropyl]-cyclohexyl-keton.

[α-Brom-isobutyryl]-cyclohexan, [α-Brom-isopropyl]-cyclohexyl-keton $C_{10}H_{17}OBr = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-cyclohexyl-keton bei der Einw. von PBr_5 in Petroläther oder, in geringerer Ausbeute, bei der Einw. von Brom in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser (FAWORSKI, CHARITONOWA, Ж. **44**, 1393; *J. pr.* [2] **88**, 696). — Krystalle (aus Alkohol). F: 29°. Kp_{10}: 111—112°. — Bei der Einw. von K_2CO_3-Lösung entsteht [α-Oxy-isopropyl]-cyclohexyl-keton.

5. ***1-tert.-Butyl-cyclohexanon-(4)*** $C_{10}H_{18}O = OC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei der Oxydation von 1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4) mit CrO_3 (DARZENS, ROST, *C. r.* **152**, 608). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 106—109°; Kp_3: 65—67°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 215—216° (DARZENS, ROST, *C. r.* **152**, 608).

6. ***1-Methyl-2-acetonyl-cyclohexan, [2-Methyl-cyclohexyl]-aceton*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CO\ CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-acetonyl-cyclohexen-(1 oder 2) bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **394**, 384). — Kp: 212—214°. D^{21}: 0,9050. n_D^{21}: 1,4546. — Liefert bei der Oxydation mit Alkalihypobromit-Lösung [2-Methyl-cyclohexyl]-essigsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 179° (WALLACH, *A.* **394**, 384).

7. ***1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ [1]). *B.* Bei der Hydrierung von 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Nickel in alkoh. Lösung bei ca. 60° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{763}: 213,5° (korr.).

Oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_9(C_3H_7):N\cdot OH$. Nach wilden Minzen riechende Tafeln. F: 70° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77).

8. ***1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(4)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2 —— CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(4) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Nickel bei ca. 60° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{766}: 217° (korr.).

Oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_9(C_3H_7):N\cdot OH$. Mohnartig riechende Nadeln. F: 67—68° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Anm. 2 auf Seite 8.

9. ***1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexan, [3-Methyl-cyclohexyl]-aceton*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

a) ***Linksdrehendes 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexan*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von rechtsdrehendem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2 oder 3) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **394**, 381). — Kp: 212—214°. $D^{22,5}$: 0,8915. $n_D^{22,5}$: 1,4496. Linksdrehend. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung 3-Methyl-cyclohexylessigsäure.

Ein vermutlich ebenfalls linksdrehendes 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexan entsteht aus 3-Methyl-cyclohexylessigsäurechlorid und $CH_3\cdot MgI$ bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775). — Kp: 207°. — Gibt ein Semicarbazon vom F: 154°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 154° (WALLACH, *A.* **394**, 382).

b) ***Inaktives 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexan*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von inaktivem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2 oder 3) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (RECHENBERG, Dissertation [Göttingen 1913], S. 51).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 159° (WALLACH, *A.* **394**, 382 Anm.).

10. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) ***Opt.-aktives 1-Methyl-4-propyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(vgl. S. 33)*. *B.* Aus opt.-akt. 1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 366). Beim Kochen von 4-Methyl-1-propyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit methylalkoh. Kalilauge (K., N., T.). — Kp: 217° bis 221°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 33)*. F: 158° (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 368).

b) ***Inaktives 1-Methyl-4-propyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus inaktivem 1-Methyl-4-propyl-cyclohexen-(3)-on-(5) oder inaktivem 1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **414**, 214, 219). — Kp: 215—217°. D^{19}: 0,8960. n_D: 1,4511. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 eine Ketocarbonsäure [5-Oxo-2-methyl-octan-carbonsäure-(1)?], deren Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ bei 156—158° schmilzt.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot OH$. F: 87—88° (WALLACH, *A.* **414**, 215).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 149—152° (WALLACH, *A.* **414**, 214).

11. ***1-Methyl-2 (oder 4)-propyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CO\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$[1]. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-2 (oder 4)-allyl-cyclohexanon-(3) mit Wasserstoff in alkoh. Lösung in Gegenwart von Nickel bei ca. 60° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 217° (korr.).

Oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot OH$. Mohnartig riechende Tafeln. F: 78—82° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77).

12. ***1-Methyl-4-propionyl-cyclohexan, 4-Methyl-hexahydropropiophenon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 33)*. *B.* Aus 1-Methyl-4-propionyl-cyclohexen-(3) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **414**, 216). — Kp: 210—211°. D^{18}: 0,9090. n_D: 1,4541.

[1]) Zur Konstitution vgl. Anm. 2 auf Seite 8.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. F: 95—96° (WALLACH, *A.* **414**, 216).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 33)*. F: 182° bis 183° (WALLACH, *A.* **414**, 216).

13. ***1-Methyl-4-acetonyl-cyclohexan, [4-Methyl-cyclohexyl]-aceton*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-4-acetonyl-cyclohexen-(3) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **394**, 379). Aus [4-Methyl-cyclohexyl]-essigsäurechlorid und Methylmagnesiumjodid bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775). — Kp: 214—215° (W.), 208° (D., R.). D^{21}: 0,8930; n_D^{21}: 1,4499 (W.). — Liefert bei der Oxydation mit Alkalihypobromit-Lösung 4-Methyl-cyclohexylessigsäure (W.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 166° (WALLACH, *A.* **394**, 379), 160—161° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775).

14. ***1-Methyl-2-isopropyl-cyclohexanon-(3), o-Menthanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C{<}{\substack{CH_2\text{———}CO\\ CH_2\cdot CH(CH_3)}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, *B.* **45**, 2701. — *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-2-isopropyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KÖTZ, ANGER, *B.* **44**, 466; K., BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 85). — Riecht schwach pfefferminzartig. Kp: 204°; Kp_{25}: 95° (K., A.). — Gibt mit Benzaldehyd eine bei 162° schmelzende Benzalverbindung (K., A.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_9(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 204—205° (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 85).

15. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5), m-Menthanon-(5), „symm. Menthon"*** $C_{10}H_{18}O = H_2C{<}{\substack{CO\text{———}CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 34)*. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **397**, 210). — Kp: 224—226°. D^{21}: 0,899. n_D: 1,4544. — Liefert mit Brom in Eisessig ein festes und ein flüssiges Dibrom-Derivat (s. u.) (W., *A.* **414**, 358).

Festes x.x-Dibrom-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5), festes x.x-Dibrom-m-menthanon-(5) $C_{10}H_{16}OBr_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5) und Brom in Eisessig, neben der flüssigen Form (WALLACH, *A.* **414**, 359). — Prismen (aus Essigester). F: 133—134°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. — Wird von verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur kaum angegriffen.

Flüssiges x.x-Dibrom-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5), flüssiges x.x-Dibrom-m-menthanon-(5) $C_{10}H_{16}OBr_2$. *B.* s. oben bei der festen Form. — Wurde nicht rein erhalten (WALLACH, *A.* **414**, 359). — Liefert bei der Einw. von Kalilauge 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexandion-(5.6) und eine Säure $C_{10}H_{18}O_4$ (s. u.).

Säure $C_{10}H_{18}O_4$. *B.* Bei der Einw. von Kalilauge auf flüssiges x.x-Dibrom-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5) (WALLACH, *A.* **414**, 360). — Blätter (aus Essigsäure). F: 148° bis 149°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_{17}O_4$. Leicht löslich in Wasser.

16. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(2), p-Menthanon-(2), Carvomenthon, Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Von den beiden möglichen diastereoisomeren Tetrahydrocarvonen scheint bisher nur eine Form erhalten worden zu sein. Ob die im folgenden unter a), b) und c) aufgeführten Substitutionsprodukte des linksdrehenden, rechtsdrehenden bezw. inaktiven Tetrahydrocarvons sterisch zusammengehören, läßt sich nach dem vorliegenden Material nicht beurteilen und kann nur durch weitere Experimental-Untersuchungen entschieden werden.

a) ***Linksdrehendes p-Menthanon-(2), linksdrehendes Carvomenthon, linksdrehendes Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Konfiguration am C-Atom 4 dem d-Carvon entsprechend) *(vgl. S. 34)*. *B.* Durch Reduktion von d-Carvon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **381**, 64) oder von Platin (VAVON, *C. r.* **153**, 70; *Bl.* [4] **15**, 291). Aus d(?)-Carvon[1]) bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von NiO bei 220° unter 120 Atm. (IPATJEW, BALATSCHINSKY, Ж. **43**, 1756; *B.* **44**, 3463). Aus linksdrehendem Dihydrocarvon bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegen-

[1]) Vgl. S. 101 Anm. 1.

wart von kolloidalem Palladium (WALLACH, A. 414, 349). Bei der Reduktion von d-Carvoxim oder d-Carvotanacetonoxim (W., A. 403, 76, 78). — Kp: 220—220,5° (W., A. 381, 64), 218—219° (V.). D^{20}: 0,9045 (W.); D_4^{20}: 0,904 (V.). n_D^{20}: 1,4553 (W.), 1,4555 (V.). $[\alpha]_D$: —24,88° (W.); $[\alpha]_{578}$: —27°; $[\alpha]_{436}$: —70,6° (V.); $[\alpha]_D^{19}$: —27,95° (in Methanol; p = 12) (W.). 1 l gesättigte wäßrige Tetrahydrocarvon-Lösung enthält bei 20—24° 0,60 g Tetrahydrocarvon (ISHIZAKA, Ar. Pth. 75, 218). Oberflächenspannung von wäßr. Lösungen: I. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure unter Kühlung entsteht aktive β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure (CHALLENGER, Diss. [Göttingen 1912], S. 38; WALLACH, A. 414, 286). — Physiologische Wirkung: SCHWALB, Ar. Pth. 70, 98. Hämolyse durch Tetrahydrocarvon: I., Ar. Pth. 75, 222.

Linksdrehendes Tetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot OH$ *(vgl. S. 34)*. *B.* Bei der Reduktion von linksdrehendem Dihydrocarvoxim oder, in sehr geringer Menge, von d-Carvotanacetonoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium (WALLACH, A. 403, 76, 85). — Monoklin (DUFFOUR, C. 1913 II, 1036). F: 99—100° (W., A. 381, 66), 100° (VAVON, C. r. 153, 70). $[\alpha]_D^{19}$: —35,7° (in Alkohol; p = 2) (W.); $[\alpha]_{578}$: —40,5°; $[\alpha]_{436}$: —82,5° (in Lösung) (V.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193°; schwer löslich in Alkohol (WALLACH, A. 381, 65).

Linksdrehendes 8-Chlor-p-menthanon-(2), linksdrehendes Dihydrocarvon-hydrochlorid, linksdrehendes Chlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OCl$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CCl(CH_3)_2$ *(S. 35)*. Vgl. dazu A. MÜLLER, J. pr. [2] 93, 22.

Semicarbazon des linksdrehenden Chlortetrahydrocarvons $C_{11}H_{20}ON_3Cl$ = $C_{10}H_{17}Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 142—143°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (A. MÜLLER, J. pr. [2] 93, 23).

1-Brom-p-menthanon-(2), Bromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OBr$ = $CH_3\cdot BrC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Tetrahydrocarvon und 1 Mol Brom in Eisessig (WALLACH, A. 414, 352). — Kp_{12}: 130—136°. — Gibt bei weiterer Bromierung linksdrehendes 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2). Liefert bei der Einw. von Natriumacetat und Eisessig rechtsdrehendes Carvotanaceton. Gibt beim Schütteln mit Kalilauge aktives p-Menthanol-(1)-on-(2).

Linksdrehendes 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2), linksdrehendes Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CHBr}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Tetrahydrocarvon und Brom in Chloroform (CUSMANO, POCCIANTI, R. A. L. [5] 23 I, 351) oder in Eisessig (WALLACH, A. 414, 350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81° (W.), 81° (C., P.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (C., P.); in 100 g kaltem Alkohol lösen sich ca. 5 g (C., P.). $[\alpha]_D^{19}$: —147,5° (in Alkohol; c = 3) (C., P.); $[\alpha]_D^{20}$: —153° (in Äther; p = 16) (W.). — Gibt beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig Carvacrol (W.). Liefert bei der Einw. von Kalilauge Buccocampher, ferner dessen bei 36° schmelzendes Stereoisomeres und in geringer Menge 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2); die letzte Verbindung entsteht in höherer Ausbeute bei längerer Einw. von kalter Kalilauge oder bei der Einw. von warmer Kalilauge (W.; vgl. C., P.). Liefert bei der Einw. von Piperidin 3-Brom-1-piperidino-p-menthanon-(2) (C., P.; W., A. 437, 150, 156).

1.6-Dibrom-p-menthanon-(2), Dibromtetrahydrocarvon, d-Carvotanaceton-dibromid $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\substack{CHBr\cdot CH_2\\CO——CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Carvotanaceton und Brom in Eisessig unter Eiskühlung (WALLACH, A. 414, 284). — Liefert beim Schütteln mit Kalilauge optisch-aktive β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure.

Linksdrehendes 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2), linksdrehendes Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$ *(S. 35)*. $[\alpha]_D^{20}$: —188,65° (in Äther; p = 14) (WALLACH, A. 414, 280). — Liefert bei dreitägigem Schütteln mit Kalilauge eine Oxyoxo-Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ (Syst. No. 740).

1.3.8-Tribrom-p-menthanon-(2), Tribromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{15}OBr_3$ = $CH_3\cdot BrC<\substack{CO\cdot CHBr\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. Diese Formel kommt der im *Hptw. Bd. VII, S. 35* als 1.8.x-Tribrom-p-menthanon-(2) beschriebenen Verbindung zu (CUSMANO, G. 46 I, 283; R. A. L. [5] 24 II, 523). — Liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge α.β-Dioxy-citronellsäure.

Linksdrehendes Tribromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{16}ONBr_3 = C_{10}H_{15}Br_3:N\cdot OH$. Besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines 1.6.8 (oder 1.8.9)-Tribrom-p-menthanon-(2)-oxims. — *B.* Aus d-Carvoxim und 3 Atomen Brom in Chloroform unter Kühlung (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 320). — Täfelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 119—120° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in Ligroin. $[\alpha]_D^{18}$: —15,17° (in Benzol; p = 7).

Linksdrehendes Tetrabromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{15}ONBr_4 =$ $CH_3\cdot BrC{<}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \atop CHBr\text{——}CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus d-Carvoxim und 4 Atomen Brom in Chloroform (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 320). — Plättchen (aus Ligroin). F: 126—127°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: —10,70° (in Benzol; p = 7).

b) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(2), rechtsdrehendes Carvomenthon, rechtsdrehendes Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Konfiguration am C-Atom 4 dem l-Carvon entsprechend).

1.3.8-Tribrom-p-menthanon-(2), Tribromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{15}OBr_3 =$ $CH_3\cdot BrC{<}{CO\cdot CHBr \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)_2$. Diese Formel kommt der im *Hptw. Bd. VII, S. 36* als 1.8.x-Tribrom-p-menthanon-(2) beschriebenen Verbindung zu (CUSMANO, *G.* **46** I, 284; *R. A. L.* [5] **24** II, 522).

Rechtsdrehendes Tribromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{16}ONBr_3 = C_{10}H_{15}Br_3:N\cdot OH$. Besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines 1.6.8 (oder 1.8.9)-Tribrom-p-menthanon-(2)-oxims. — *B.* Aus l-Carvoxim und 3 Atomen Brom in Chloroform unter Kühlung (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 320). — $[\alpha]_D^{18}$: +14,87° (in Benzol; p = 7).

Rechtsdrehendes Tetrabromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{15}ONBr_4 =$ $CH_3\cdot BrC{<}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \atop CHBr\text{——}CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus l-Carvoxim und 4 Atomen Brom in Chloroform (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 320). — $[\alpha]_D^{21,5}$: +11,09° (in Benzol; p = 8).

c) ***Inaktives p-Menthanon-(2), inakt. Carvomenthon, inakt. Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 36)*. *B.* Aus inaktivem Carvenon bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **414**, 350). — Liefert bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser 1-Chlor-p-menthanon-(2); reagiert analog mit Brom (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 25).

1-Chlor-p-menthanon-(2), Chlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OCl =$ $CH_3\cdot ClC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem Tetrahydrocarvon und Chlor bei Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 25). — Öl. Kp_{14}: 130° bis 132°. — Liefert bei der Einw. von siedender K_2CO_3-Lösung inaktives p-Menthanol-(1)-on-(2).

1-Brom-p-menthanon-(2), Bromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OBr =$ $CH_3\cdot BrC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem Tetrahydrocarvon bei der Einw. von 1 Mol Brom in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 25) oder bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig (WALLACH, *A.* **414**, 352). — Kp_{14}: 138—140° (K., St.). — Liefert bei der Einw. von Natriumacetat und Eisessig inaktives Carvotanaceton (K., St.; W.). Gibt bei weiterer Bromierung inaktives 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) (W.). Gibt beim Schütteln mit Kalilauge inaktives p-Menthanol-(1)-on-(2) (W.).

1.3-Dibrom-p-menthanon-(2), Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 =$ $CH_3\cdot BrC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CHBr}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem Tetrahydrocarvon und 2 Mol Brom in Eisessig (WALLACH, *A.* **414**, 351). Aus 1-Brom-p-menthanon-(2) und 1 Mol Brom in Eisessig (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66—67°. — Reagiert mit Kalilauge analog wie linksdrehendes 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) (S. 32). Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig Carvacrol (W., *A.* **414**, 357).

1.8-Dibrom-p-menthanon-(2), Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 =$ $CH_3\cdot BrC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)_2$ *(S. 36)*. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine äther. Lösung von inaktivem 1.8-Oxido-p-menthanon-(2) (CUSMANO, *G.* **49** I, 36) oder 3-Brom-1.8-oxido-p-menthanon-(2) (C., *G.* **49** I, 146; *R. A. L.* [5] **28** I, 82). — F: 96—97°.

1.3.8 - Tribrom - p - menthanon - (2), Tribromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{15}OBr_3$ = $CH_3 \cdot BrC<\substack{CO \cdot CHBr \\ CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CBr(CH_3)_2$. Diese Formel kommt der im *Hptw. Bd. VII, S. 37* als 1.8.x-Tribrom-p-menthanon-(2) beschriebenen Verbindung zu (CUSMANO, *G.* **46** I, 284; *R. A. L.* [5] **24** II, 522).

Tribromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{16}ONBr_3$ = $C_{10}H_{15}Br_3{:}N \cdot OH$. Besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines 1.6.8 (oder 1.8.9)-Tribrom-p-menthanon-(2)-oxims. — *B.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden aktiven Komponenten (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 320). — Nädelchen (aus Benzol). F: 128° (Zers.). Etwas weniger löslich in Benzol als die aktiven Komponenten.

Tetrabromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{15}ONBr_4$ = $CH_3 \cdot BrC<\substack{C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ CHBr \text{———} CH_2}>CH \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden aktiven Komponenten (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 321). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 121,5°.

x.x.x.x - Tetrabrom - p - menthanon - (2), Tetrabromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{14}OBr_4$. *B.* Aus 3-Brom-1.8-oxido-p-menthanon-(2) und Brom in Chloroform im Sonnenlicht (CUSMANO, *G.* **49** I, 146; *R. A. L.* [5] **28** I, 82). — Blätter (aus Alkohol). F: 143°.

17. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3), p-Menthanon-(3), Menthon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC<\substack{CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO}>CH \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Linksdrehendes p-Menthanon-(3), l-Menthon, gewöhnliches Menthon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC<\substack{CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 38)*.

Vorkommen und Bildung.

l-Menthon findet sich im Öl von Micromeria japonica Miq. (MURAGAMA, s. bei SCHIMMEL & Co., Ber. April **1912**, 89). — *B.* Aus l-Menthol beim Leiten über Kupfer bei 300° (NEAVE, *Soc.* **101**, 514). In geringer Menge beim Erhitzen der Kalium- oder Natriumverbindung des l-Menthols mit Jodbenzol in Gegenwart oder Abwesenheit von Kupferpulver (KURSSANOW, *Ж.* **46**, 834; *C.* **1915** I, 894). Bei der Oxydation von d-Neomenthol mit Chromschwefelsäure (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 124). l(?)-Menthon entsteht aus d-Citronellal bei der Einw. von Sauerstoff im Sonnenlicht in Gegenwart von Wasser (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **24** I, 851; *G.* **45** II, 81).

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{763}: 209—210° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887); Kp_{766}: 209,6°; Kp_{100}: 137,5°; Kp_{20}: 96,6°; Kp_{16}: 81,6° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 294). $D_{12}^{12,4}$: 0,896 (DOBROSSERDOW, *Ж.* **43**, 129; *C.* **1911** I, 955); D_4^{19}: 0,896 (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 124); D_4^{20}: 0,8954 (GROSSMANN, BRAUER, *J. pr.* [2] **98**, 10); D_4^t zwischen 18° (0,8968) und 129° (0,8073): KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 62. Viscosität bei 25°: 0,0231 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). n_D^{20}: 1,4498 (GR., BR., *J. pr.* [2] **98**, 32). $[\alpha]_D^{19}$: —29,10° (P., L.); $[\alpha]_D^{20}$: —28,46° (GR., BR., *J. pr.* [2] **98**, 11), —28,84° (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472). α_D zwischen 21° (—24,00°) und 167° (—24,76°) (l = 10 cm): KE., PI., *Soc.* **107**, 62. $[\alpha]_{656}^{20}$: —22,44°; $[\alpha]_{486}^{20}$: —37,75°; $[\alpha]_{436}^{20}$: —46,47° (TSCH., *Ph. Ch.* **76**, 478). α_{578}^{21}: —25,00°; α_{546}^{21}: —28,80°; α_{436}^{21}: —51,34° (l = 10 cm) (KE., PI.); optische Drehung bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen: KE., PI.; GR., BR. $[\alpha]_D$: —23,2° (in Alkohol; p = 5), —16,7° (in Benzol; p = 5) (KE., PI., *Soc.* **107**, 59). Optisches Drehungsvermögen von Menthon-Lösungen für verschiedene Wellenlängen in Alkohol, CS_2 und Benzol: KE., PI., *Soc.* **107**, 43, 59; in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: GR., BR. Optische Drehung der Gemische mit d-Isomenthon: TSCH. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von l-Menthon in Lösung: H., H., H., *B.* **47**, 881. Dielektr.-Konst. bei 19,5°: 9,6 (λ = 60 cm) (DOB.). — 1000 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,7 g (ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 219). Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 235. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: ISH. — Die Geschwindigkeit der Veresterung von Phenylessigsäure in Methanol, Alkohol und Isobutylalkohol bei Gegenwart von Salzsäure bezw. Sulfosalicylsäure wird durch Zusatz von l-Menthon herabgesetzt (TUBANDT, *A.* **377**, 310).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Zur Umwandlung (Inversion) von unverdünntem l-Menthon in d-Isomenthon beim längeren Aufbewahren vgl. GROSSMANN, BRAUER, *J. pr.* [2] **98**, 12. Geschwindigkeit der Inversion von unverdünntem l-Menthon beim Kochen: GR., BR., *J. pr.* [2] **98**, 50. Geschwindigkeit der Inversion durch konz. Schwefelsäure: GR., BR., *J. pr.* [2] **98**, 42. l-Menthon

wird durch Bromoform und Ameisensäure bereits in der Kälte invertiert; Geschwindigkeit der Inversion: GR., BR., *J. pr.* [2] **98**, 36, 44; mit Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure erfolgt die Inversion erst beim Kochen (GR., BR., *J. pr.* [2] **98**, 33). Geschwindigkeit der Inversion durch Säuren, z. B. durch Sulfosalicylsäure und Salzsäure, in verschiedenen Alkoholen und Alkohol-Benzol-Gemischen, auch in Gegenwart von Wasser, Chloriden und sulfosalicylsaurem Anilin: TUBANDT, *A.* **377**, 287; Einfluß der Temperatur auf die Inversion: T., *A.* **377**, 303. Geschwindigkeit der Inversion durch Alkaliäthylate, Calciumäthylat und Tetraäthylammoniumhydroxyd in alkoholischer und wäßrig-alkoholischer Lösung: T., *A.* **377**, 287 Anm. 3; GRUSE, ACREE, *Am. Soc.* **39**, 376; Einfluß der Temperatur auf die Inversion: T., *A.* **377**, 303. Inversion durch Natriumamid: GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* **97**, 1762. — l-Menthon gibt bei der Einw. von Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Bernsteinsäure (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 298; *A. ch.* [9] **12**, 14). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff und Nickel bei 180° l-Menthol und wenig d-Neomenthol (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 125). Menthon (α_{578}: $-22,6°$; l = 10 cm) wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin in alkoh. Lösung zu einem rechtsdrehenden Menthol (α_{578}: $+10,6°$; l = 10 cm) (Ergw. Bd. VI, S. 28) reduziert (VAVON, *C. r.* **155**, 287). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung Menthol und zwei Menthonpinakone (Ergw. Bd. VI, S. 378) vom Schmelzpunkt 172—173° und 148—150° (LAW, *Soc.* **101**, 1026). Liefert bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser 4-Chlor-p-menthanon-(3); reagiert analog mit Brom (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 22). Stufenweise Alkylierung durch Einw. von Natriumamid und Alkylhalogenid: HALLER, *C. r.* **138**, 1140; MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 135; H., *C. r.* **156**, 1204 [1]). Die beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Menthon und Benzaldehyd entstehende Verbindung (WALLACH, *B.* **29**, 1599; *A.* **305**, 262; vgl. MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 70) ist nicht 2-Chlor-2-benzyl-p-menthanon-(3), sondern 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3) (BOEDTKER, *Bl.* [4] **17**, 374). Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons und Verteilung von Phenylhydrazin zwischen l-Menthon und Methylpropylketon, Methylisopropylketon und Pinakolin: GRASSI, *G.* **40** II, 139. Gibt bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ vom Kp: 195—197° (WANIN, Ж. **43**, 353; *C.* **1911** II, 204). Liefert bei der Einw. von Allyljodid und Zink linksdrehendes 1-Methyl-4-isopropyl-3-allyl-cyclohexanol-(3) (SAIZEW, Ж. **43**, 334; **47**, 2128; *C.* **1911** II, 203; **1916** II, 387).

Zusammenstellung der Literatur über *pharmakologische Wirkung* des Menthons: J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie Abt. II, Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1327; vgl. auch SCHWALB, *Ar. Pth.* **70**, 101; HÄMÄLÄINEN, *C.* **1912** II, 854. Hämolytische Wirkung: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 223.

Bestimmung von l-Menthon in äther. Ölen: NELSON, *C.* **1911** II, 913; *Gildem.-Hoffm.* 3. Aufl. Bd. I [Miltitz 1928], S. 751.

[l-Menthon]-oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_7):N \cdot OH$ *(S. 40)*. F: 59° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 467). Zersetzt sich bei 240° (M., M.). Löslich in organischen Lösungsmitteln (M., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280° Menthylamin und Dimenthylamin (M., M.). Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali im Autoklaven auf 220° Thymol, 2.6-Dimethyl-heptan-carbonsäure-(1) und andere Produkte (WALLACH, *A.* **389**, 195).

Hydrazon des l-Menthons $C_{10}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_7):N \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Menthon mit Hydrazinhydrat auf 160° (WOLFF, *A.* **394**, 93). Aus Menthon und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (KISHNER, Ж. **44**, 1754; *C.* **1913** I, 706). Aus dem Semicarbazon des l-Menthons beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° (W.). — Kp_{750}: 248—249°; Kp_{20}: 144° (K.); Kp_{11}: ca. 124° (W.). D_4^{20}: 0,9333 (K.). n_D: 1,4940 (K.). $[\alpha]_D$: $-52,45°$ (K.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser (W.). — Gibt bei der Destillation über platiniertem Ton l-Menthazin (K.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170° (W.) oder mit KOH und platiniertem Ton auf 180—190° (K.) p-Menthan.

Di-l-menthyliden-hydrazin, l-Menthazin $C_{20}H_{36}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_7):N \cdot N: C_6H_8(C_3H_7) \cdot CH_3$ *(S. 41)*. *B.* Aus dem Hydrazon des l-Menthons bei der Destillation über platiniertem Ton (KISHNER, Ж. **44**, 1755; *C.* **1913** I, 706). Aus dem Semicarbazon des l-Menthons beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° (WOLFF, *A.* **394**, 93).

[l-Menthon]-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 41)*. F: 189° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 124). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° das Hydrazon des l-Menthons und l-Menthazin (WOLFF, *A.* **394**, 93).

b) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3), d-Menthon*** $C_{10}H_{18}O =$ $CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(vgl. S. 41)*. *B.* Bei der Oxydation von l-Neomenthol mit CrO_3 (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 124). — Kp_{750}: 204°. D_4^{18}: 0,895. $[\alpha]_D^{18}$: $+24,85°$.

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

[d-Menthon]-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_9(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 187° bis 189° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 124).

c) ***Inaktives p-Menthanon-(3), dl-Menthon*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Mit dl-Menthon identisch ist die im *Hptw. Bd. VII, S. 43* als Thymomenthon beschriebene Verbindung (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 110, 124). — *B.* Bei der Reduktion von Thymol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160°, neben dl-Isomenthon und anderen Produkten (P., L., *Soc.* 101, 113). Aus dl-Menthol oder dl-Neomenthol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (P., L., *Soc.* 101, 123). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{768}: 205°. — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° entstehen dl-Menthol und dl-Neomenthol. Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entsteht dl-Menthol; mit Natrium in Alkohol + Äther erhält man außerdem noch wenig dl-Neomenthol und andere Produkte.

[dl-Menthon]-oxim $C_{10}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_9(C_3H_7):N \cdot OH$. Hiermit identisch sind die im *Hptw. Bd. VII, S. 43* als Oxim des Thymomenthons und *S. 44* als Oxim des inaktiven p-Menthanons-(3) aus Menthenonen beschriebenen Verbindungen (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 124; READ, COOK, *Soc.* 127, 2782). — F: 79—80° (WALLACH, *A.* 397, 218), 80° (P., L.).

[dl-Menthon]-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_9(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Ist identisch mit der im *Hptw. Bd. VII, S. 43* als Semicarbazon des Thymomenthons beschriebenen Verbindung (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 124). — F: 158°.

d) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3), rechtsdrehendes Isomenthon, d-Isomenthon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 41)*. Die folgenden Angaben beziehen sich sämtlich auf Gemische von d-Isomenthon und l-Menthon. — *B.* Beim Aufbewahren oder Destillieren von rechtsdrehender p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) (aus l-Menthon oder d-Isomenthon) (GARDNER, PERKIN, WATSON, *Soc.* 97, 1771). — Optische Drehung der unverdünnten Substanz und der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen: GROSSMANN, BRAUER, *J. pr.* [2] 98, 29; TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* 76, 478; G., P., W. — Liefert bei der Einw. von Natriumamid und CO_2 rechtsdrehende p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) und rechtsdrehende p-Menthanon-(3)-dicarbonsäure-(2.2) (G., P., W.). Liefert bei der Einw. von Allyljodid und Zink in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf schwach linksdrehendes 3-Allyl-p-menthanol-(3) (SAIZEW, Ж. 47, 2128; *C.* 1916 II, 387).

S. 42, Z. 2 v. o. statt „d-menthanon-(3)" lies „p-menthanon-(3)".

e) ***Inaktives p-Menthanon-(3), dl-Isomenthon*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Hiermit identisch ist die im *Hptw. Bd. VII, S. 44* als inaktives p-Menthanon-(3) aus Menthenonen beschriebene Verbindung (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 111; HUGHESDON, SMITH, READ, *Soc.* 123, 2917; READ, COOK, *Soc.* 127, 2782). — *B.* Neben anderen Produkten durch Reduktion von Thymol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 110). Bei der Reduktion von p-Menthen-(1)-on-(3) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* 397, 217). — Kp: 210°; D^{20}: 0,8975; n_D: 1,4521 (W.). Gibt mit Brom in Eisessig ein flüssiges Dibromid, das bei der Umsetzung mit Kalilauge dieselben Produkte liefert, wie das aktive 2.4-Dibrom-menthon (s. S. 37) (WALLACH, *A.* 414, 348).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_9(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Ist identisch mit der im *Hptw. Bd. VII, S. 44* als Semicarbazon des inaktiven p-Menthanons-(3) aus Menthenonen beschriebenen Verbindung (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 111; READ, COOK, *Soc.* 127, 2782). — F: 212° (WALLACH, *A.* 397, 218), 217° (P., L.).

f) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) aus Pulegon*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ [1]). *B.* Bei der Reduktion von Pulegon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd bei 220—240° unter 100—110 Atm. Druck (IPATJEW, BALATSCHINSKY, Ж. 43, 1757; *B.* 44, 3463) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (SKITA, RITTER, *B.* 43, 3394). Ein vermutlich ebenfalls rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Pulegon (LAW, *Soc.* 101, 1029, 1548).

---

[1]) Ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] als ein Gemisch aus d-Isomenthon und l-Menthon erkannt worden (READ, ROBERTSON, *Soc.* 1926, 2212; READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* 1927, 1276).

g) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 43)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von siedender Kalilauge auf 4-Acetyl-menthon *(Hptw. Bd. VII, S. 569)* (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 242). — Kp: 207—208°. Rechtsdrehend. — Gibt mit Isoamylnitrit und Salzsäure das Oxim der β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 179—180° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 242).

h) ***Inaktives p-Menthanon-(3) aus Thymomenthol, Thymomenthon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 43)*. Ist von PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 111, 124) als dl-Menthon (S. 36) erkannt worden.

i) ***Inaktives p-Menthanon-(3) aus Menthenonen*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 44)*. Ist als dl-Isomenthon (S. 36) erkannt worden (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 111; HUGHESDON, SMITH, READ, *Soc.* **123**, 2917; READ, COOK, *Soc.* **127**, 2782). — Infolge der Umwandlung von dl-Isomenthon in dl-Menthon bei der Einw. von Alkalien ist das als Oxim des inaktiven p-Menthanons-(3) aus Menthenonen (F: 77—79° bezw. 82°) *(S. 44)* bezeichnete Produkt als Oxim des dl-Menthons zu formulieren (R., C.). Das Semicarbazon (F: 210—212°) *(S. 44)* ist entsprechend der Konstitution des Ausgangsmaterials als Semicarbazon des dl-Isomenthons aufzufassen (R., C.).

k) ***Derivate von p-Menthanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$, ***deren sterische Beziehungen zu den unter a) bis i) beschriebenen p-Menthanonen-(3) unbekannt sind.***

4-Chlor-p-menthanon-(3), 4-Chlor-menthon $C_{10}H_{17}OCl = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CCl\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 44)*. *B.* Aus Menthon und Chlor bei Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 23). — Kp_{15}: 115—117°. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig p-Menthen-(3)-on-(5). Beim Kochen mit Kaliumcarbonat und Wasser entsteht p-Menthanol-(4)-on-(3).

5-Chlor-p-menthanon-(3), 5-Chlor-menthon $C_{10}H_{17}OCl = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CHCl\\ CH_2-CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Einleiten von HCl in eine Lösung von p-Menthen-(3)-on-(5) in wasserfreiem Äther (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 24). — Krystalle (aus CCl_4). F: 135—136°. Unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Brom-p-menthanon-(3), 4-Brom-menthon $C_{10}H_{17}OBr = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Menthon und 1 Mol Brom bei Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 22). — Öl. Kp_{16}: 120—122° (K., ST.). — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig p-Menthen-(3)-on-(5) (K., ST.). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform oder von Bromdampf akt. 2.4-Dibrom-menthon (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 570).

1.2-Dibrom-p-menthanon-(3), 1.2-Dibrom-menthon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CHBr\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Menthen-(1)-on-(3) und Brom in Eisessig unter Eiskühlung (WALLACH, *A.* **414**, 287). — Gelbes Öl. — Liefert beim Schütteln mit Kalilauge ein Brom-p-menthenon (S. 69), Thymol und andere Produkte.

Akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3), akt. 2.4-Dibrom-menthon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CHBr\cdot CO}>CBr\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 45)*. *B.* Aus l-Menthon und Brom in Eisessig (WALLACH, *A.* **414**, 333). Aus 4-Brom-menthon und Brom in Chloroform (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 570) oder aus 4-Brom-menthon und Bromdampf (C.). — F: 78—80° (C.), 79—80° (W.). $[\alpha]_D^{18}$: +159,6° (in Äther; p = 15) (W.). — Liefert beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig Thymol (W.). Gibt beim Schütteln mit Kalilauge Buccocampher, dessen bei 36° schmelzendes Stereoisomeres und 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2) (W.; vgl. C.). Bei der Einw. von Hydroxylamin entstehen 2-Brom-4-hydroxylamino-menthon (Syst. No. 1938) (C.) und das Oxim des 2-Brom-p-menthanol-(4)-ons-(3) (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* **29**, 419; C.).

4.5 - Dibrom - p - menthanon - (3), 4.5 - Dibrom - menthon $C_{10}H_{16}OBr_2$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CHBr}{CH_2 - CO}>CBr\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 45)*. Liefert beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure (WALLACH, *A.* **414**, 293).

8 - Nitroso - p - menthanon - (3), 8 - Nitroso - menthon $C_{10}H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot NO$ *(S. 45)*. Liefert mit Wasserstoff und Platinschwarz 8-Hydroxylamino-p-menthanon-(3) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 90).

18. ***1.1-Diäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Diäthyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol in konz. Schwefelsäure bei —10°, neben 1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentan (MEERWEIN, *A.* **396**, 227). — Nach Campher und Menthon riechendes Öl. Kp_{15}: 93,5°. D^{20}: 0,9236. n_D^{20}: 1,4621. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit heißer 30%iger Salpetersäure α.α-Diäthyl-adipinsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (C_2H_5)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 202—203°; sehr wenig löslich, außer in Alkohol (MEERWEIN, *A.* **396**, 228).

19. ***1.1.3-Trimethyl-2-formyl-cyclohexan, 2.2.6-Trimethyl-hexahydrobenzaldehyd*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH(CHO)}{CH_2 - CH_2}>C(CH_3)_2$ *(S. 46)*. *B.* {Aus β-Cyclocitral .... (SKITA, *B.* **42**, 1635}; SK., PAAL, D. R. P. 230724; *C.* **1911** I, 522; *Frdl.* **10**, 95). — Liefert mit Aceton in weinsaurer Lösung 1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-α-butenyl]-cyclohexen (SK., *B.* **45**, 3315).

20. ***1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot C(CH_3)_2}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}>CO$. *B.* Bei Einw. von Natriumamid und Methyljodid auf Cyclohexanon (HALLER, *C. r.* **156**, 1200) oder 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(2) (H., *C. r.* **157**, 181). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 185—186°. $D^{11,5}$: 0,8936. n_D^{20}: 1,447. — Liefert kein Semicarbazon. Verharzt beim Kochen mit Natriumamid und Xylol.

21. ***1.1.3.5-Tetramethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamid und Methyljodid auf 1.3.5-Trimethyl-cyclohexanon-(2)[1]) (HALLER, *C. r.* **157**, 740). — Kp_{758}: 190—191°. D_4^{20}: 0,8903. n_D^{20}: 1,4459. — Liefert bei der Einw. von Natriumamid und Methyljodid 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexanon-(2).

22. ***1.1.4.4-Tetramethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C<\frac{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1.4.4-Tetramethyl-cyclohexanol-(2) mit Chromschwefelsäure (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 178). — Riecht nach Campher und Menthon. F: ca. 18,5°. Kp_{758}: 190,4°; Kp_{16}: 77°. $D_4^{14,4}$: 0,8930. $n_\alpha^{14,4}$: 1,4464; $n_D^{14,4}$: 1,448; $n_\beta^{14,4}$: 1,4545; $n_\gamma^{14,4}$: 1,4596.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_4C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 202—204° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 178).

1¹.1¹-Dichlor-1.1.4.4-tetramethyl-cyclohexanon-(2), 1.4.4-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) $C_{10}H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$ *(S. 46)*. F: 74° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 177). Kp_{17}: 137—137,5°. — Reagiert nicht mit Semicarbazid.

23. ***1-Methyl-3-isobutyl-cyclopentanon-(4), 1-Methyl-3-[3¹-methopropyl]-cyclopentanon-(4)*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 46)*.

S. 46, Zeile 24 v. u. statt: „$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH_3$"

lies „$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$".

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Anm. 2 auf S. 8.

24. ***1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}H_2C-CH_2\\H_2C-CH_2\end{matrix}\!>\!C(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Diäthyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol in konz. Schwefelsäure bei —10°, neben 1.1-Diäthyl-cyclohexanon-(2) (MEERWEIN, *A.* **396**, 230). — Nach Campher und Menthon riechendes Öl. Kp_{16}: 86°. D^{20}: 0,9104. n_D^{20}: 1,4525. — Liefert bei der Oxydation mit heißer 40%iger Salpetersäure 1-Äthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_4H_8\cdot C_2H_5\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148,5°; leicht löslich in heißem Ligroin und in Äther (MEERWEIN, *A.* **396**, 228).

25. ***3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan, Dihydropinolon, Dihydroisocampher*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **392**, 70.

a) ***Optisch-aktives (?) 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan, Dihydroisocampher*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 47)*. *B.* Durch Hydrierung von Isocampher in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **392**, 71; RIMINI, *C.* **1914** I, 1654). — Kp: 211°; D^{20}: 0,8885; n_D: 1,4466 (W.). — Chemisches Verhalten s. bei Dihydropinolon.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 47)*. F: 164° (WALLACH, *A.* **392**, 71).

b) ***Optisch-inaktives 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan, Dihydropinolon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von Pinolon oder von inaktivem 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(1) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (W., *A.* **384**, 200, 207). — Nach Menthon und Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp: 211°. D^{21}: 0,8880 bis 0,8885; n_D^{21}: 1,4466–1,4476. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (W., *A.* **384**, 202). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther Dihydropinolol (W., *A.* **379**, 224).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 47)*. F: 164—165° (WALLACH, *A.* **384**, 202).

26. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentanone-(5) (?), Thujamenthone*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}OC\text{———}CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_3)\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?).

a) ***α-Thujamenthon*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C_5H_5O\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 46)*. Die im *Hptw.* als Thujamenthon beschriebene Verbindung wird jetzt α-Thujamenthon genannt (WALLACH, *A.* **408**, 163, 166). — *B.* Durch Oxydation von α-Thujamenthol mit CrO_3 (W., *A.* **408**, 166). Bei der Reduktion von α-Thujon oder Isothujon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 175—180° (GODCHOT, *C. r.* **158**, 1807). — Kp: 209—209,5°; D^{18}: 0,8915; n_D: 1,4474 (W.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Thujamenthol (W.).

α-Thujamenthonoxim $C_{10}H_{19}ON = C_{10}H_{18}:N\cdot OH$ *(S. 47)*. Prismen. F: 95° (GODCHOT, *C. r.* **158**, 1808), 97° (WALLACH, *A.* **408**, 167).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 47)*. F: 178—179° (GODCHOT, *C. r.* **158**, 1808), 185° (WALLACH, *A.* **408**, 167).

b) ***β-Thujamenthon*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C_5H_5O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Isothujon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* **381**, 85; **408**, 170). — Kp: 215° bis 216,5°. D^{19}: 0,8990. n_D: 1,4511. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine Ketonsäure, deren Semicarbazon bei 201° schmilzt und die bei der Oxydation mit Alkalihypobromit-Lösung bei 137—138° schmelzende α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure liefert (W., *A.* **408**, 182). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Thujamenthol.

β-Thujamenthonoxim $C_{10}H_{19}ON = C_{10}H_{18}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 130° bis 131° (WALLACH, *A.* **408**, 170). — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure ein Isoxim vom Schmelzpunkt 102° (Syst. No. 3179).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 190—191° (WALLACH, *A.* **408**, 171).

27. ***1.1.2.4.4-Pentamethyl-cyclopentanon-(5)*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CO\\CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$. **Rechtsdrehende Form.** *B.* Aus rechtsdrehendem 1.1.3.4-Tetramethyl-cyclopentanon-(2) [1]) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1620). — Campherartig riechende Flüssigkeit.

[1]) Zur Konstitution vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Kp_{770}: 170—171° (korr.). D_4^{20}: 0,8619. n_D^{20}: 1,4335. $[\alpha]_D^{20}$: +32° 53′. — Bildet bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Toluol das Amid der rechtsdrehenden α.α.β.δ (oder α.α.γ.δ)-Tetramethyl-n-capronsäure.

Inaktive Form. *B.* Analog der aktiven Form (H., C., *C. r.* **158**, 1617). — Kp: 170—173°.

28. ***Isohexyl-cyclopropyl-keton*** $C_{10}H_{18}O = \frac{H_2C}{H_2C}>CH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isohexylmagnesiumbromid auf Cyclopropancarbonsäurenitril (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105). — Kp_{738}: 200—202°. D_4^{20}: 0,8631. n_D^{20}: 1,4433. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Isohexyl-cyclopropyl-carbinol.

29. ***Dihydroisocampher*** $C_{10}H_{18}O$ *(S. 47)*. Ist als 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan (S. 39) erkannt worden (WALLACH, *A.* **392**, 70).

30. ***Keton $C_{10}H_{18}O$ von unbekannter Konstitution aus Caryophyllen.*** *B.* Aus Caryophyllenozonid beim Erhitzen mit Eisessig auf 95—110°, neben anderen Produkten (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3671). — Grünliche, fruchtartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{11,5}$: 73—76°. D^{20}: 0,8823. n_D^{20}: 1,4387. α_D: —7°. Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung eine Säure $C_9H_{16}O_3$ (Syst. No. 893), mit Salpetersäure (D: 1,16) eine Säure $C_8H_{14}O_3$ (Syst. No. 893). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (Ergw. Bd. VI, S. 31, No. 29).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Plättchen (aus Methanol). F: 176°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst leicht löslich (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3671).

8. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{11}H_{20}O = (CH_3)_3C\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclohexanol-(6) mit Chromsäure (DARZENS, ROST, *C. r.* **152**, 609). — Nach Cedern riechende Flüssigkeit. Kp_{31}: 118—122°. — Liefert eine Bisulfit-Verbindung, aber kein Semicarbazon.

2. ***1-Äthyl-1-propionyl-cyclohexan*** $C_{11}H_{20}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol durch Einw. von heißer Oxalsäurelösung oder von konz. Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **419**, 167). — Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{21}: 109—111°. D_4^{20}: 0,9178. n_D^{20}: 1,4629. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Liefert bei der Oxydation 1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). Gibt weder ein Oxim noch ein Semicarbazon.

3. ***1-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexanon-(3) oder 1.4-Dimethyl-1-isopropyl-cyclohexanon-(2), 4 (oder 8)-Methyl-menthon, Homomenthon*** $C_{11}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_3$ oder $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$.

Rechtsdrehende Form. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Pulegon mit Methylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, SCHOBEL, ABEGG, *B.* **45**, 1538). — Nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 93°. D_4^{20}: 0,9050. n_α^{20}: 1,4617; n_D^{20}: 1,4642; n_β^{20}: 1,4713. $[\alpha]_D^{20}$: +43,98°.

Semicarbazon $C_{12}H_{23}ON_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_8(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_7(CH_3)_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186° (RUPE, SCHOBEL, ABEGG, *B.* **45**, 1539).

4. ***1.2-Dimethyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3), 2-Methyl-p-menthanon-(3), 2-Methyl-menthon*** $C_{11}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Rechtsdrehende Form *(S. 48)*[1]. Kp_{17}: 105°; n_D^{20}: 1,4610 (BOEDTKER, *Bl.* [4] **17**, 361). — Wird durch Natrium in feuchtem Äther zu linksdrehendem 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3) reduziert.

b) 2-Methyl-menthon von unbekanntem optischem Verhalten. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 2-Oxymethylen-menthon (Syst. No. 667) in Methanol bei Gegenwart von Palladiumschwarz (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 624) oder beim Hydrieren des Acetats des 2-Oxymethylen-menthons (Syst. No. 740) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (K., SCH., *J. pr.* [2] **88**, 635). — Kp_{18}: 96—97°.

[1]) Zur Konstitution vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] CORNUBERT, HUMBAU, *Bl.* [4] **45**, 589.

5. ***1-Methyl-1.3-diäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CO}{CH_2——CH_2}>C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Natriumamid und Äthyljodid auf 1-Methyl-cyclohexanon-(2) oder auf 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanon-(2) in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 182)[1]). — Flüssigkeit von menthonartigem Geruch. Kp_{757}: 222—224° (korr.). D_4^{20}: 0,9054. n_D^{20}: 1,4572. — Bei der Umsetzung mit Natriumamid und Äthyljodid in Äther entsteht 1-Methyl-1.3.3-triäthyl-cyclohexanon-(2).

6. ***1-Methyl-2.4-diäthyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{11}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CO}{CH_2——CH_2}>CH\cdot C_2H_5$[2]). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei zweimaliger Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid auf 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 738). — Flüssigkeit von menthonartigem Geruch. Kp_{760}: 216° bis 219°. D_4^{17}: 0,9061. n_D^{17}: 1,4577. — Einw. von Natriumamid und Äthyljodid: H.

7. ***1-Methyl-3.5-diäthyl-cyclohexanon-(4)*** $C_{11}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_2H_5)}{CH_2\cdot CH(C_2H_5)}>CO$[2]). *B.* Bei nacheinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid auf 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanon-(4) in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 741). — Flüssigkeit von menthonartigem Geruch. Kp_{765}: 216—218°. D_4^{20}: 0,9023. n_D^{20}: 1,4562. — Umsetzung mit Natriumamid und Äthyljodid: H.

8. ***1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}{CH_2——C(CH_3)_2}>CO$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch viermalige Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid auf rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Äther (HALLER, *C. r.* **156**, 1202). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 201—202°; Kp_{23}: 93—94°. D^{20}: 0,8979. $n_D^{17,6}$: 1,4515. $[\alpha]_D$: +24,0°. — Reagiert weder mit Semicarbazid noch mit Hydroxylamin.

b) Inaktive Form. *B.* Durch viermalige Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid auf inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Äther (HALLER, *C. r.* **156**, 1202; vgl. H., *C. r.* **140**, 128). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 202—203°. D^{18}: 0,8997. $n_D^{17,5}$: 1,4553. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid.

9. ***1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2——CO}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid auf 1.1.3.5-Tetramethyl-cyclohexanon-(2) in Äther (HALLER, *C. r.* **157**, 740). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 196—198°. D_4^{20}: 0,8828. n_D^{20}: 1,4461.

10. ***1-Methyl-3-isopropyl-1-acetyl-cyclopentan*** $C_{11}H_{20}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Zinkdimethyl auf das Chlorid der rechtsdrehenden Fencholsäure in Äther unter Luftausschluß (MEERWEIN, *A.* **405**, 161). — Nach Campher und Terpenen riechendes Öl. Kp_{18}: 103—104°. D_4^{20}: 0,8881. n_D^{20}: 1,4487. — Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther erhält man 1-Methyl-1-[α-oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan und α.α'-Dimethyl-α.α'-bis-[1-methyl-3-isopropyl-cyclopentyl]-äthylenglykol.

Semicarbazon $C_{12}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Methanol). F: 130° (MEERWEIN, *A.* **405**, 162).

11. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan*** $C_{11}H_{20}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2}{H_2C——CH_2}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* Entsteht aus dem Chlorid der d-Campholsäure durch Einw. von Zinkdimethyl in Äther unter Luftausschluß (MEERWEIN, *A.* **417**, 270; RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 368) oder besser durch Einw. von Methylmagnesiumjodid (M., *A.* **417**, 270 Anm. 2). Entsteht in geringer Ausbeute bei Umsetzung von d-Campholsäurechlorid in Äther mit Natriummalonester, in besserer Ausbeute bei Umsetzung mit Natriumacetessigester und nachfolgender Verseifung der Reaktionsprodukte mit siedender Essigsäure und Schwefelsäure oder mit warmer alkoholischer Kalilauge (R., KL., *Helv.* **2**, 369). — Nach Fichtennadeln oder nach Cedernholz riechendes Öl.

---

[1]) Zur Konstitution des als Ausgangsmaterial dienenden 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanons-(2) vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **170**, 973; vgl. auch Anm. 2 auf S. 8.

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Kp_{10}: 93—95° (R., KL.); Kp_{18}: 101—102° (M.). D_4^{20}: 0,9154 (M.), 0,9163 (R., KL.). n_D^{20}: 1,4604 (M.). $[\alpha]_D^{20}$: +63,67° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +53,89° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer benzolischen Lösung: R., KL. — Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natronlauge oder alkoh. HCl zu rechtsdrehendem 1.1.2.5-Tetramethyl-2-cinnamoyl-cyclopentan (R., KL.). Gibt mit Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Natriumamid rechtsdrehendes 1.1.2.5-Tetramethyl-2-benzoylacetyl-cyclopentan (R., KL., *Helv.* **2**, 376). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 134° (R., KL.).

Oxim $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_4C_5H_5\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Unangenehm riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 69,5° (RUPE, KLOPFENBURG, *Helv.* **2**, 371).

Semicarbazon $C_{12}H_{23}ON_3 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 232° (MEERWEIN, *A.* **417**, 271), 226° (Zers.) (RUPE, KLOPFENBURG, *Helv.* **2**, 371). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (R., KL.).

9. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{22}O$.

1. ***1.1-Dipropyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{22}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester mit Propylmagnesiumbromid umsetzt und das hierbei erhaltene Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure oder mit heißer wäßriger Oxalsäurelösung behandelt (MEERWEIN, *A.* **419**, 161, 163). — Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{17}: 119—120°. D_4^{20}: 0,9062. n_D^{20}: 1,4617. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure α.α-Dipropyl-adipinsäure (?) und andere Produkte. Überführung in 1.1-Dipropyl-cyclopentanon-(2): M., *A.* **419**, 164.

Semicarbazon $C_{13}H_{25}ON_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol), die in der Mutterlauge nach einiger Zeit in große Prismen übergehen. Schmelzpunkt beider Formen: 182° (MEERWEIN, *A.* **419**, 162). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin, Äther und CCl_4.

2. ***1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-cyclohexanon-(2 oder 4)*** $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_3C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CO$ oder $(CH_3)_3C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Entsteht durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-cyclohexanol-(2 oder 4) mit Chromsäure (DARZENS, ROST, *C. r.* **152**, 609). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{21}: 120—121°. — Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Bildet kein Semicarbazon.

3. ***1-Methyl-2-äthyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3), 2-Äthyl-p-menthanon-(3), 2-Äthyl-menthon*** $C_{12}H_{22}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CO}{CH_2 \text{---} CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form (*S. 48*)[1]. Kp_{12}: 110°; n_D^{20}: 1,4646 (BOEDTKER, *Bl.* [4] **17**, 361). — Wird durch Natrium in feuchtem Äther zu rechtsdrehendem 2-Äthyl-p-menthanol-(3) reduziert.

4. ***1.1.2-Trimethyl-5-isopropyl-cyclohexanon-(6), 2.2-Dimethyl-p-menthanon-(3), 2.2-Dimethyl-menthon*** $C_{12}H_{22}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\cdot CO}{CH_2 \text{---} CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$[1]). Optisch-aktive Form. *B.* Durch zweimalige Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid auf l-Menthon zuerst in Äther oder Benzol, dann in Toluol (HALLER, *C. r.* **156**, 1204). — Kp_{14}: 108—109°. — Wird durch Natrium und Alkohol zu rechtsdrehendem 1.1.2-Trimethyl-5-isopropyl-cyclohexanol-(6) reduziert. Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid.

5. ***1.1-Dimethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.1-Dimethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanol-(2) mit Chromschwefelsäure (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 181). — Nach Campher und Menthon riechendes Öl. Kp_{10}: 103—104°; Kp_{743}: 233—235°. D_4^{18}: 0,9114. $n_\alpha^{18,8}$: 1,4609; $n_D^{18,8}$: 1,463; $n_\beta^{18,8}$: 1,4691; $n_\gamma^{18,8}$: 1,4742.

Semicarbazon $C_{13}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_6(C_2H_5)_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 157—158° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 181). Leicht löslich in Essigester.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanon-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanon-(2) $C_{12}H_{20}OCl_2 = CHCl_2\cdot(CH_3)C_6H_6O(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) und Äthylmagnesiumjodid (v. AUWERS,

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Lange, *A.* **409**, 179). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 65°. Kp_{20}: 168—172°. Leicht löslich in Benzol, Benzin, Eisessig und Essigester, ziemlich schwer in Methanol. — Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entsteht 1.1-Dimethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanol-(2).

6. ***1-Propyl-1-butyryl-cyclopentan*** $C_{12}H_{22}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}$>C($CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$)·CO·$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester mit Propylmagnesiumbromid umsetzt und das hierbei erhaltene Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure oder mit heißer wäßriger Oxalsäure-Lösung behandelt (Meerwein, *A.* **419**, 161, 164). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{18}: 115—117°. D_4^{20}: 0,8952. n_D^{20}: 1,4554. — Liefert bei der Oxydation 1-Propyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

Semicarbazon $C_{13}H_{25}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Tafeln (aus Ligroin). F: 116° (Meerwein, *A.* **419**, 162).

7. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-propionyl-cyclopentan*** $C_{12}H_{22}O$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}$>C($CH_3$)·CO·$CH_2\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus d-Campholsäurechlorid durch Umsetzung mit 1 Mol Äthylzinkjodid in Toluol unter Kühlung oder besser durch Umsetzung mit $^1/_2$ Mol Zinkdiäthyl unter Luftausschluß und unter Kühlung (Rupe, Kloppenburg, *Helv.* **2**, 373). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{10}: 104°. D_4^{20}: 0,9124. $[\alpha]_D^{20}$: +63,15° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +54,83° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer benzolischen Lösung: R., Kl. — Gibt kein Semicarbazon und kein Oxim. Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 201°.

10. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{24}O$.

1. ***1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3), 2-Propyl-p-menthanon-(3), 2-Propyl-menthon*** $C_{13}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form *(S. 48)*[1]. Kp_{15}: 128—133° (Boedtker, *Bl.* [4] 17, 361). — Wird durch Natrium in feuchtem Äther zu rechtsdrehendem 1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3) reduziert.

2. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butyl]-cyclohexan*** $C_{13}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehende Form, Tetrahydroiron*** $C_{13}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von β-Iron in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (Ruzicka, *Helv.* **2**, 357). — Nach Cedern riechendes Öl. Kp_{13}: 143—145°. D^{15}: 0,9274. $[\alpha]_D$: +25,2° (in Äther; p = ca. 6). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Oxalsäure. Durch Einw. von Natriumhypobromit-Lösung erhält man Tetrahydroironsäure (Syst. No. 893). Entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

Semicarbazon $C_{14}H_{27}ON_3$ = $(CH_3)_3C_6H_8\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203° (Ruzicka, *Helv.* **2**, 357).

b) ***Inaktive Form, Tetrahydrojonon*** $C_{13}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von α- oder β-Jonon mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (Skita, *B.* **45**, 3314; Ruzicka, *Helv.* **2**, 359) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (R.). — Öl. Kp_{16}: 131—134°; Kp_{14}: 128—130° (R.); Kp_{13}: 126—127° (Sk.). D^{15}: 0,9151—0,9158 (R.). — Durch Einw. von Natriumhypobromit-Lösung entsteht Tetrahydrojononsäure (Syst. No. 893) (R.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Oxalsäure (R.).

Semicarbazon $C_{14}H_{27}ON_3$ = $(CH_3)_3C_6H_8\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184° (Ruzicka, *Helv.* **2**, 359).

---

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

3. ***1-Methyl-1.3.3-triäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{13}H_{24}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{CH_2 \text{——} CH_2}>C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-1.3-diäthyl-cyclohexanon-(2) bei aufeinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid in Äther (HALLER, *C. r.* 157, 183). — Nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 249—252° (korr.); Kp_{16}: 123° bis 126° (korr.). D_4^{20}: 0,9132. n_D^{20}: 1,4634.

4. ***4-Methyl-1.1.3-triäthyl-cyclohexanon-(2) oder 2-Methyl-1.1.5-triäthyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{13}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CO}{CH_2 \text{——} CH_2}>C(C_2H_5)_2$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CO}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>C(C_2H_5)_2$ [1]). *B.* Durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid auf 1-Methyl-2.4-diäthyl-cyclohexanon-(3) in Äther (HALLER, *C. r.* 157, 739). — Flüssigkeit von fadem Geruch. Kp_{770}: 242—244°. D_4^{20}: 0,9077. n_D^{20}: 1,4609. — Bei nacheinander folgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid entsteht 2-Methyl-1.1.5.5-tetraäthyl-cyclohexanon-(6).

5. ***3-Methyl-1.1.5-triäthyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{13}H_{24}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(C_2H_5)\cdot CO}>C(C_2H_5)_2$ [1]). *B.* Aus 1-Methyl-3.5-diäthyl-cyclohexanon-(4) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid in Benzol (HALLER, *C. r.* 157, 742). — Nach Menthon und Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 237—240°. D_4^{20}: 0,9047. n_D^{20}: 1,4615. — Bei nacheinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid entsteht 5-Methyl-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexanon-(2).

11. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{28}O$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanon-(3), 2-Isoamyl-p-menthanon-(3), 2-Isoamyl-menthon*** $C_{15}H_{28}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_5H_{11})\cdot CO}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form *(S. 49)* [1]). Kp_{11}: 135° bis 140°; n_D^{21}: 1,4619 (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 361). — Wird durch Natrium in feuchtem Äther zu rechtsdrehendem 1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanol-(3) reduziert.

2. ***2-Methyl-1.1.5.5-tetraäthyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{15}H_{28}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Methyl-1.1.3-triäthyl-cyclohexanon-(2) bezw. 2-Methyl-1.1.5-triäthyl-cyclohexanon-(6)[1]) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid in siedendem Äther (HALLER, *C. r.* 157, 739). — Nach Menthon und Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Kp_{770}: 266—270°. D_4^{20}: 0,9358. n_D^{20}: 1,4697.

3. ***5-Methyl-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{15}H_{28}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(C_2H_5)_2}{CH_2\cdot C(C_2H_5)_2}>CO$. *B.* Aus 3-Methyl-1.1.5-triäthyl-cyclohexanon-(6) durch nacheinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Äthyljodid in Benzol (HALLER, *C. r.* 157, 742). — Nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 258—262°. D_4^{20}: 0,9301. n_D^{20}: 1,4675.

12. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{30}O$.

1. ***1-Methyl-1.3.3-tripropyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{16}H_{30}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)}{CH_2 \text{——} C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2}>CO$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanon-(2) in Alkohol in Gegenwart von Nickelpulver bei ca. 60° unter gewöhnlichem Druck (CORNUBERT, *C. r.* 159, 77). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 152° (korr.). — Bildet kein Oxim.

2. ***1.4-Dimethyl-1.3.3-tripropyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{16}H_{30}O$ = $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ über $CH_3\cdot HC \text{——} CH_2$ (Ringschluss). Rechtsdrehende Form. *B.* Entsteht beim Hydrieren von rechtsdrehendem 1.4-Dimethyl-1.3.3-triallyl-cyclopentanon-(2) in Alkohol in Gegenwart von Nickel bei ca. 60° (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* 158, 1741). — Nach Anis riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 145° (korr.). D_4^{17}: 0,8955. n_D^{17}: 1,4649. $[\alpha]_D^{17}$: +7° 10′. — Durch Einw. von Natriumamid in siedendem Xylol entsteht das rechtsdrehende Amid der 4.6-Dimethyl-7-propyl-decan-carbonsäure-(4) bezw. der 5.7-Dimethyl-4-propyl-decan-carbonsäure-(4).

[1]) Vgl. die Anm. 2 auf S. 8.

13. 1.1.3.3-Tetrapropyl-cyclohexanon-(2) $C_{18}H_{34}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\\CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\end{matrix}>CO$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 1.1.3.3-Tetraallyl-cyclohexanon-(2) in Alkohol in Gegenwart von Nickelpulver bei ca. 60° unter gewöhnlichem Druck (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77). — Prismen. F: 43°. — Bildet kein Oxim.

14. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{36}O$.

1. ***2-Methyl-1.1.5.5-tetrapropyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{19}H_{36}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\\CH_2\text{———}C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\end{matrix}>CO$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanon-(6) in Alkohol in Gegenwart von Nickelpulver bei ca. 60° unter gewöhnlichem Druck (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 181° (korr.). — Bildet kein Oxim.

2. ***5-Methyl-1.1.3.3-tetrapropyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{19}H_{36}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\\CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\end{matrix}>CO$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von 5-Methyl-1.1.3.3-tetraallyl-cyclohexanon-(2) in Alkohol in Gegenwart von Nickelpulver bei ca. 60° unter gewöhnlichem Druck (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 77). — Prismen. F: 49°. — Bildet kein Oxim.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Cyclopenten-(1)-on-(3) C_5H_6O = $\begin{matrix}OC-CH\\H_2C-CH_2\end{matrix}>CH$. *B.* In schlechter Ausbeute beim Erwärmen von 2-Chlor-cyclopentanon-(1) mit Diäthylanilin (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 333; *Bl.* [4] **13**, 548; vgl. indessen KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 73). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 135—137°; Kp_{12}: ca. 40°. D^{15}: 0,989. n_D^{15}: 1,4629. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Oxim $C_5H_7ON = C_5H_6{:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 52—53° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 334).

Semicarbazon $C_6H_9ON_3 = C_5H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 214—215° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 334; *Bl.* [4] **13**, 549). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_5H_3OBr_3$ = $\begin{matrix}OC-CBr\\Br_2C-CH_2\end{matrix}>CH$ (?). *B.* Durch Aufbewahren von 2.2.5.5-Tetrabrom-cyclopentanon-(1) (?) in Essigester-Lösung (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **155**, 1523; *Bl.* [4] **13**, 543). — F: ca. 57—58°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Verkohlt bei ca. 160°. Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff 2.2.3.5.5-Pentabrom-cyclopentanon-(1) (?).

2. Oxo-Verbindungen C_6H_8O.

1. ***Cyclohexen-(1)-on-(3)*** C_6H_8O = $H_2C<\begin{matrix}CO-CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH$ *(S. 50)*. Zur Bildung aus 2-Brom-cyclohexanon-(1) durch Behandeln mit Anilin in Äther vgl. KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 80.

2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-brom-cyclohexen-(1)-on-(3) C_6HOCl_6Br = $Cl_2C<\begin{matrix}CO-CCl\\CHCl\cdot CCl_2\end{matrix}>CBr$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Brom-anilin in warmem Eisessig (MC COMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2004). — Prismen (aus Eisessig). F: 106°. Schwer löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Methanol. — Liefert mit Kaliumjodid in heißem Eisessig 2.4.6-Trichlor-3-brom-phenol. Beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Eisessig entsteht 2.4.5.6-Tetrachlor-3-brom-phenol. Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5.6-Trichlor-2-brom-chinon.

2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-jod-cyclohexen-(1)-on-(3) C_6HOCl_6I = $Cl_2C<\begin{matrix}CO-CCl\\CHCl\cdot CCl_2\end{matrix}>CI$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Jod-anilin in warmem Eisessig (MC COMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2002). — Prismen (aus Eisessig). F: 104°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Methanol, schwer in Eisessig. — Liefert mit Kaliumjodid in heißem Eisessig 2.4.6-Trichlor-3-jod-phenol. Beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Eisessig entsteht 2.4.5.6-Tetrachlor-3-jod-phenol. Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5.6-Trichlor-2-jod-chinon.

2. ***1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(3)*** $C_6H_8O = \frac{H_2C—CH_2}{OC — CH}>C\cdot CH_3$. *B.* Neben 1-Methyl-cyclopentanol-(2)-on-(3) beim Erhitzen von 2-Chlor-1-methyl-cyclopentanon-(3) mit Wasser (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1780). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 157—158°. D^{24}: 0,9712. n_D^{25}: 1,4714. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Oxim $C_6H_9ON = CH_3\cdot C_5H_5:N\cdot OH$. Tafeln. F: 127° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1781). Löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_7H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 230° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1781).

3. ***1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_6H_8O = \frac{H_2C\cdot CH}{H_2C\cdot CO}>C\cdot CH_3$ *(S. 52)*. *B.* Durch Behandeln von 1-Methyl-cyclopentanol-(1)-on-(2) mit 33%iger Oxalsäure-Lösung bei 100° (GODCHOT, *C. r.* **158**, 506). — Kp: 157°.

Oxim $C_6H_9ON = CH_3\cdot C_5H_5:N\cdot OH$ *(S. 52)*. F: 127° (GODCHOT, *C. r.* **158**, 506).

4. ***1-Formyl-cyclopenten-(1), [Cyclopenten-(1)-yl]-formaldehyd*** $C_6H_8O = \frac{H_2C\cdot CH}{H_2C\cdot CH_2}>C\cdot CHO$ *(S. 53)*[1]. *B.* Man schüttelt mit Aceton verdünntes Cyclohexen mit Sauerstoff in Gegenwart von metallischem Osmium (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **46**, 2958; **47**, 2814). — Riecht stechend. Kp: 168°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Glutarsäure.

3. Oxo-Verbindungen $C_7H_{10}O$.

1. ***Cyclohepten-(1)-on-(3), Tropilen*** $C_7H_{10}O = \frac{H_2C\cdot CO\cdot CH}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>CH$ *(S. 54)*. *B.* In ein Gemisch aus Suberon, Wasser und Calciumcarbonat leitet man bei 28° langsam 1 Mol Bromdampf ein und behandelt das Reaktionsprodukt (Kp_{13}: 103°) mit Anilin (KÖTZ, BLENDERMANN, KÁRPÁTI, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 53; K., B., MÄHNERT, R., *A.* **400**, 81). {Durch Destillation von Tropidinjodmethylat mit Kali (LADENBURG, *A.* **217**, 138)} oder besser mit Natronkalk (K., B., M., R., *A.* **400**, 81). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium Suberon (K., R., *B.* **44**, 465; K., B., M., R., *A.* **400**, 81).

Oxim $C_7H_{11}ON = C_7H_{10}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Ligroin). F: 80—88° (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 81).

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_7H_{10}O = H_2C<\frac{CO—CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH_3$ *(S. 54)*. *B.* Durch Erwärmen von Heptandion-(2.6) mit Alkalilauge (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1362; HARRIES, *B.* **47**, 790), mit siruröser Phosphorsäure oder mit verd. Schwefelsäure (F., P.). Durch Kochen von d-Verbenon (S. 104) mit verd. Schwefelsäure (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1190). — Kp_{760}: 197° (F., P.), 200—202° (BL., Z.); Kp_{21}: 94,5—95,5° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 18). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., P.; BL., Z.). D^{15}: 0,978 (BL., Z.); $D_4^{18,6}$: 0,9707 (AU., EI.); D_4^{10}: 0,9791; D_4^{20}: 0,9708; D_4^{30}: 0,9628 (ROY, Dissertation [Jena 1910], S. 34). Viscosität bei 20°: 0,0176 g/cmsec (ROY; vgl. RABE, POLLOCK, *B.* **45**, 2926). n_β^{20}: 1,5052 (ROY); $n_\alpha^{18,7}$: 1,4914; $n_D^{18,7}$: 1,4955; $n_\beta^{18,7}$: 1,5062; $n_\gamma^{18,7}$: 1,5157 (AU., EI.). Dielektr.-Konst. bei 18°: 24,3 (ROY).

Gibt bei der Ozonisierung ein Ozonid (grüngelbes Öl; explosiv), das beim Behandeln mit Wasser γ-Acetyl-buttersäure liefert (ROY; HARRIES, NERESHEIMER, *C.* **1916** II, 991). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 240° 1-Methyl-cyclohexanon-(3) sowie wenig Hexahydrotoluol und Hexahydro-m-kresol (SKITA, RITTER, *B.* **44**, 673). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther je nach den Bedingungen 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3) (v. AUWERS, *B.* **46**, 2995) oder 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) bezw. 1-Methyl-3-methylen-cyclohexen-(1) (Ergw. Bd. V, S. 64) (HAWORTH, *Soc.* **103**, 1248; vgl. v. AU., *B.* **46**, 2994); mit Allylmagnesiumbromid entsteht 1-Methyl-3-allyl-cyclohexen-(1)-ol-(3) (MAZUREWITSCH, Ж. **48**, 980; *C.* **1911** II, 1922). Liefert mit 2 Mol Semicarbazid-hydrochlorid in alkoh.

[1]) Spätere Autoren haben diese Verbindung bei der Oxydation von Cyclohexen nicht wieder erhalten (vgl. MEDWEDEW, ALEXEJEWA, *C.* **1927** II, 1012; H. FABER, Diss. Göttingen [1927], S. 6; KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 373). Es ist nicht ausgeschlossen, daß Cyclohexen-(1)-on-(3) vorgelegen hat.

Lösung in Gegenwart von Natriumacetat das Semicarbazon des 1(?)-Semicarbazino-1-methyl-cyclohexanons-(3) (Syst. No. 2079) (M., Ж. 45, 1932; C. 1914 I, 1653).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 55)*. Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: ca. 198° (Fargher, Perkin, Soc. 105, 1362), 198° (Blumann, Zeitschel, B. 46, 1190), 199—200° (Harries, B. 47, 790).

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_7H_{10}O = H_2C<\frac{CH_2 \cdot CH}{CH_2 \cdot CO}>C \cdot CH_3$ *(S. 55)*. Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(1) (Haworth, Soc. 103, 1246).

Oxim $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_7 : N \cdot OH$ *(S. 55)*. Zur Bildung aus dem Nitrosochlorid von 1-Methyl-cyclohexen-(1) vgl. Ipatjew, B. 45, 3216.

2.3.3.4.5.5 - Hexachlor - 1 - methyl - cyclohexen - (1) - on - (6) $C_7H_4OCl_6 = ClHC<\frac{CCl_2 \cdot CCl}{CCl_2 \cdot CO}>C \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 6-Chlor-2-amino-toluol in Eisessig + konz. Salzsäure mit Chlor (Zincke, Pfaffendorf, A. 394, 10). — Nach Campher riechende Prismen (aus Benzin). F: 107°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. — Gibt beim Erwärmen mit Zinn und Alkohol 3.5.6-Trichlor-2-oxy-toluol (Z., A. 417, 205), bei der Reduktion mit Zinnchlorür außerdem 3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-toluol (Z., Pf.). Macht in essigsaurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei (Z., Pf.). Beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol entsteht 2.3.4.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) oder 2.3.3.4.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) (S. 97) (Z., Pf.). — Mit gelber Farbe löslich in wäßrigen, mit roter Farbe in alkoholischen Alkalien und Anilin; aus den Lösungen werden durch Säuren amorphe rote Substanzen ausgefällt (Z., Pf.).

4. ***1-Formyl-cyclohexen-(1), Δ^1-Tetrahydrobenzaldehyd*** $C_7H_{10}O = H_2C<\frac{CH_2 \cdot CH}{CH_2 \cdot CH_2}>C \cdot CHO$ *(S. 56)*. *B.* In geringer Ausbeute durch Behandeln von [2-Oxy-hexahydrobenzyl]-anilin mit Chromtrioxyd in Eisessig (Borsche, Schmidt, B. 43, 3400). Durch Kochen des Dioxims von Pimelinsäuredialdehyd mit verd. Schwefelsäure (v. Braun, Danziger, B. 46, 107).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_6H_9 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 56)*. F: 212—213° (B., Sch.), 211—212° (v. B., D.).

5. ***1-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_7H_{10}O = OC<\frac{CH{=}CH}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(4) in äther. Lösung mit 3 Mol Anilin (Kötz, Steinhorst, A. 379, 22). Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(4) durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° (K., St.). Man kocht 1-Chlor-3-methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Eisessig und Natriumacetat, fügt zu der Reaktionsflüssigkeit überschüssiges Natriumhydroxyd und erhitzt nochmals (K., Blendermann, Mähnert, Rosenbusch, A. 400, 86). — Kp: 175—176° (K., St.); Kp_{12}: 81—85° (K., B., M., R.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., B., M., R.).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 184—185° (Kötz, Steinhorst, A. 379, 22).

6. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(2)*** $C_7H_{10}O = HC<\frac{CH{-}CO}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(2) mit 3 Mol Anilin in äther. Lösung (Kötz, Steinhorst, A. 379, 16). Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(2) mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° (K., St., A. 379, 17). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 172—173°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 177—178° (Kötz, Steinhorst, A. 379, 17).

7. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_7H_{10}O = HC<\frac{CH \cdot CH_2}{CO \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$ *(S. 56)*. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von 4-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(3) in äther. Lösung mit 3 Mol Anilin (Kötz, Steinhorst, A. 379, 19) oder beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-on-(3) mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° (K., St., A. 379, 20). — Kp: 188—190°. Verharzt bei der Destillation mit Wasserdampf.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 159—160° (Kötz, Steinhorst, A. 379, 20).

8. *1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(2) oder 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(6)* $C_7H_{10}O = HC{<}{CH—CO \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ oder $HC{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH_3$.

1.3.4.5.5.6-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(2) oder 1.2.3.4.5.5-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(6) $C_7H_4OCl_6 = ClC{<}{CCl—CO \atop CCl_2\cdot CHCl}{>}CCl\cdot CH_3$ oder $ClC{<}{CCl\cdot CHCl \atop CCl_2—CO}{>}CCl\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Aufschwemmung von 4-Chlor-2-amino-toluol in Eisessig + konz. Salzsäure mit Chlor (ZINCKE, *A.* **417**, 203). — Nach Campher riechende Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 105°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger in Eisessig und Benzin. — Macht in essigsaurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei. Gibt bei der Reduktion mit Zinn in Alkohol 3.4.5-Trichlor-2-oxy-toluol; mit Zinnchlorür in essigsaurer oder alkoholischer Lösung bildet sich außerdem 3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-toluol. — Löst sich mit braunvioletter Farbe in alkoh. Alkalien.

9. *1-Formyl-cyclohexen-(3), Δ^3-Tetrahydrobenzaldehyd* $C_7H_{10}O = HC{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CHO$. *B.* Durch Umsetzen der Magnesiumverbindung aus 4-Brom-cyclohexen-(1) mit Orthoameisensäureester in Toluol und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (SOBECKI, *B.* **43**, 1040). — Nach Isovaleraldehyd und Benzaldehyd riechende Flüssigkeit. Kp: 163,5—164,5°; Kp_{17}: ca. 58°. D_4^{15}: 0,9524. — Polymerisiert sich sehr leicht.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_6H_9\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 153,5—154,5° (SOBECKI, *B.* **43**, 1041).

10. *1.2-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)* $C_7H_{10}O = {CH_3\cdot C{=}CH \atop CH_3\cdot HC—CH_2}{>}CO$. *B.* Aus dem beim Behandeln von Diacetbernsteinsäureester (Ergw. Bd. III/IV, S. 290) mit Natriumäthylat und Methyljodid in heißem Alkohol entstehenden (nicht rein dargestellten) 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester durch Verseifen und Abspalten von CO_2 (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 295). — Kp_9: 67—68°.

11. *Methyl-formyl-cyclopenten* $C_7H_{10}O = {OHC\cdot C{=}CH \atop CH_3\cdot CH\cdot CH_2}{>}CH_2$ oder ${H_2C—CH(CH_3) \atop HC{=}C(CHO)}{>}CH_2$(?). Über eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, die bei der Einw. von Kaliumcarbonat auf die ätherlöslichen Spaltprodukte des aus Citronellaldimethylacetal erhaltenen Ozonids entstand, vgl. HARRIES, COMBERG, *A.* **410**, 44.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_6\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 181° (HARRIES, COMBERG, *A.* **410**, 43). Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther.

12. *1-Isopropyliden-cyclobutanon-(2)* $C_7H_{10}O = {H_2C—C{:}C(CH_3)_2 \atop H_2C—CO}$. *B.* Durch Behandeln des Monoozonids von 1.2-Diisopropyliden-cyclobutan mit Wasser (LEBEDEW, Ж. **43**, 827; *C.* **1911 II**, 1915). — Gelbliche Flüssigkeit von chinonartigem Geruch. Kp_{11}: 57°; Kp_{760}: 171°. D_4^{20}: 0,9326. n_α^{20}: 1,4818; n_D^{20}: 1,4862; n_β^{20}: 1,4975; n_γ^{20}: 1,5057. — Absorbiert Sauerstoff aus der Luft. Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Bernsteinsäure. Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Platinmohr 1-Isopropyl-cyclobutanon-(2). Liefert mit Phenylhydrazin gelbe, zerfließliche Nadeln.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C{:}C_4H_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 241° (Zers.) (LEBEDEW, Ж. **43**, 830; *C.* **1911 II**, 1915).

13. *1.1-Dimethyl-2-methylen-cyclobutanon-(3)* $C_7H_{10}O = {(CH_3)_2C—CH_2 \atop H_2C{:}C—CO}$. *B.* Aus dem Ozonid von 1.1-Dimethyl-2-methylen-3-isopropyliden-cyclobutan durch Behandeln mit Wasser (LEBEDEW, Ж. **43**, 833; *C.* **1911 II**, 1915). — Riecht stechend. Kp_{50}: 59—60°. D_4^0: 0,8854; D_4^{20}: 0,8684. n_α^{20}: 1,4438; n_D^{20}: 1,4465; n_β^{20}: 1,4548; n_γ^{20}: 1,4612. — Oxydiert sich an der Luft zu Krystallen vom Schmelzpunkt 129°, die beim Erhitzen verpuffen. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure $\alpha.\alpha$-Dimethyl-bernsteinsäure.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_7H_{10}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich langsam oberhalb 160°; F: ca. 190° (Zers.) (LEBEDEW, Ж. **43**, 834; *C.* **1911 II**, 1915).

14. ***Bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(6)*** $C_7H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Calciumsalzes der cis-Hexahydro-isophthalsäure in einer CO_2-Atmosphäre (STARK, *B.* **45**, 2373). — Fast farblose, stark campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{759}: 157—158° (geringe Zersetzung). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D^{20}: 0,9322. n_D^{20}: 1,4731. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Chloroform. — Färbt sich am Licht und an der Luft rasch gelb. Ist unbeständig gegen alkal. Permanganat-Lösung. Gibt mit Brom in Eisessig eine violette Färbung.

$$\begin{array}{l} H_2C - CH - CH_2 \\ \quad | \quad\; CO \quad | \qquad (?)^{1)} \\ H_2C - CH_2 - CH \end{array}$$

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_7H_{10}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: 179—180° (STARK, *B.* **45**, 2373).

15. ***Bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Norcampher*** $C_7H_{10}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 57)*. *B.* Man erhitzt das Bleisalz der Homonorcamphersäure [Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)] in CO_2-Atmosphäre auf 110°; Reinigung über das Semicarbazon (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* **1918** II, 370). — Leicht flüchtige Krystalle von intensivem Geruch und brennendem Geschmack. F: 93—94°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird in Berührung mit Wasser ölig.

$$\begin{array}{l} H_2C - CH - CO \\ \quad | \quad\; CH_2 \quad | \\ H_2C - CH - CH_2 \end{array}$$

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_7H_{10}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Flache Prismen (aus Alkohol) oder Schuppen (aus Benzol). F: 196,5—197,5° (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* **1918** II, 370). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol.

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{12}O$.

1. ***Cycloocten-(1)-on-(4), „Granatal“*** $C_8H_{12}O = H_2C{<}{CO\cdot CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH}{>}CH$ *(S. 57)*. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 339 Anm. 5. — *B.* Durch Kochen von β-des-Dimethylgranatenin (Syst. No. 1596) mit verd. Salzsäure (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3434). — Kp_8: 73,3—74,0°. D_4^0: 1,005; D_4^{20}: 0,990. — Bei der Hydrierung der unverdünnten Substanz in Gegenwart von Platinmohr entsteht Cyclooctanon.

2. ***1-Acetyl-cyclohexen-(1), Δ^1-Tetrahydroacetophenon*** $C_8H_{12}O = H_2C{<}{CH_2-CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 58)*. *B.* Neben 1-Acetyl-cyclohexanol-(1) beim Destillieren eines Gemisches von Methyl-[1-acetoxy-cyclohexyl]-ketoxim und 2%iger Schwefelsäure mit Wasserdampf (WALLACH, *A.* **389**, 191). Man kondensiert Tetrahydrobenzol mit Acetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ oder besser $SnCl_4$ und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Diäthylanilin auf 180° (DARZENS, *C. r.* **150**, 709). — Nach Acetophenon und Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp: 201—202° (D.); Kp_{50}: 118—120° (W.). — Gibt beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 160° Hexahydroacetophenon (D., ROST, *C. r.* **151**, 759). Kondensiert sich mit Chloressigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat zu Methyl-[cyclohexen-(1)-yl]-glycidsäureäthylester (Syst. No. 2574) (D., R.).

Oxim $C_8H_{13}ON = C_6H_9\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$ *(S. 58)*. F: 99° (DARZENS, *C. r.* **150**, 708).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_6H_9\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 58)*. F: 220° (DARZENS, *C. r.* **150**, 708; WALLACH, *A.* **389**, 191).

3. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_8H_{12}O = OC{<}{CH=CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$.

5.6.1¹.1¹-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4), 5.6-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) $C_8H_8OCl_4 = OC{<}{CH=CH \atop CHCl\cdot CHCl}{>}C{<}{CH_3 \atop CHCl_2}$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf fein zerriebenes oder in CCl_4 gelöstes 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (AUWERS, *B.* **44**, 795). — Krystalle (aus Methanol). F: 118—120° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf unzersetzt destillierbar. — Spaltet beim Aufbewahren Chlorwasserstoff ab. Gibt beim Verreiben mit Methanol und Zufügen von verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat 3-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4).

4. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = HC{<}{CH\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$.

3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{11}OCl = HC{<}{CCl\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ *(S. 58)*. Kp_9: 86°; Kp_{15}: 92° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **401**, 323). $D_4^{15,6}$: 1,0884; $D_4^{16,7}$: 1,0841

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **3**, 762 Anm.; BÖESEKEN, PEEK, *R.* **44**, 849.

(v. Au., L.). $n_\alpha^{19,7}$: 1,4918; $n_D^{19,7}$: 1,495; $n_\beta^{19,7}$: 1,5055; $n_\gamma^{19,7}$: 1,5143 (v. Au., L.). — Kondensiert sich mit der Natriumverbindung des Cyanessigsäure-äthylesters zu [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure-äthylester (Syst. No. 1332), mit der Natriumverbindung des Methylcyanessigsäure-äthylesters zu α-[5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-propionsäurenitril (als Äthyläther, Syst. No. 1055, isoliert) und mit Natrium-acetessigester zu 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-essigsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 1285) (Crossley, Gilling, *Soc.* 97, 526, 532, 535).

S. 58, Z. 15 v. u. statt „[cyclohexen-(1)-yl-(1)]" lies „[cyclohexen-(6)-yl]".

3-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{11}OBr = HC<\begin{smallmatrix}CBr-CH_2\\CO-CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$ *(S. 59)*. Kp_{32}: 126° (Crossley, Renouf, *Soc.* 105, 173). — Reagiert mit Brom in Chloroform unter Entwicklung von Bromwasserstoff; aus dem Reaktionsprodukt konnten geringe Mengen 3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und 3.4.6-Tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) isoliert werden.

3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{10}OBr_2 = BrC<\begin{smallmatrix}CBr\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$ *(S. 59)*. *B.* Zur Bildung aus Bromdimethyldihydroresorcin und Phosphortribromid vgl. Crossley, Renouf, *Soc.* 105, 170. Aus 3-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Brom in Chloroform (Cr., R., *Soc.* 105, 173). — Gibt beim Erhitzen 5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol und 6-Brom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge bilden sich 5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol und 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 187—188°.

3.4.6-Tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_9OBr_3 = BrC<\begin{smallmatrix}CBr\cdot CH_2\\CO\cdot CHBr\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$ *(S. 59)*. *B.* Man fügt zu einer Suspension von Dimethyldihydroresorcin in Chloroform 1 Mol Brom und erhitzt dann 1 Stde. lang mit 2 Mol Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (Crossley, Renouf, *Soc.* 105, 174). — Krystalle (aus Petroläther). F: 107°. — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Kalilauge 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol und andere Produkte.

5. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_8H_{12}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 —— CO\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester mit alkoh. Kalilauge und erhitzt die entstandene freie Säure im Vakuum auf 60—70° (Kötz, Blendermann, Mähnert, Rosenbusch, *A.* 400, 83). — Kp_{12}: 118—119°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ γ-Acetyl-buttersäure und Essigsäure. Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(3).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 225° (Zers.) (Kötz, Blendermann, Mähnert, Rosenbusch, *A.* 400, 83).

6. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_8H_{12}O = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Nitrosochlorid des inakt. 1.3-Dimethyl-cyclohexens-(3) mit Natriumacetat und Eisessig und spaltet das entstandene Oxim mit Schwefelsäure (Wallach, *A.* 397, 198). — In freiem Zustande nicht rein isoliert. — Gibt bei der Reduktion nach Paal 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 194—195° (Wallach, *A.* 397, 198).

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CO —— CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 59)*. *B.* Aus 4-Methyl-heptandion-(2.6) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung oder durch Einw. von konz. Natriumäthylat-Lösung (Baeyer, Piccard, *A.* 407, 341, 344). — Kp_{12}: 88—90° (Zelinsky, *B.* 44, 2779); Kp_{14}: 86—87° (korr.) (Auwers, Peters, *B.* 43, 3087); Kp: 211—212° (Wallach, *A.* 397, 199). $D_4^{11,7}$: 0,9462 (Auwers, Eisenlohr, *J. pr.* [2] 82, 127); D^{20}: 0,940 (W.). n_D^{20}: 1,4819 (Z.); $n_\alpha^{11,7}$: 1,4825; $n_D^{11,7}$: 1,4871; $n_\beta^{11,7}$: 1,4963; $n_\gamma^{11,7}$: 1,5052 (Au., Eis.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und darauffolgenden Wasserabspaltung 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.5) (Wallach, *A.* 437, 185). Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung oder mit Ozon entsteht δ-Oxo-β-methyl-n-capronsäure (Au., Peters, *B.* 43, 3091). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) (W., *A.* 397, 199), bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° unter 75—80 mm Druck außerdem 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Zelinsky, *B.* 44, 2779). Liefert mit Ammoniak ein (nicht weiter beschriebenes) Imid, mit Methyl-

amin das Methylimid (s. u.) (BAEYER, PICCARD, *A.* **407**, 342). Bei der Kondensation mit Ameisensäureäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 2.4-Dimethyl-1-formyl-cyclohexen-(4)-on-(6) (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2551). Dimethylcyclohexenon gibt beim Kondensieren mit Bromessigester in Gegenwart von Zink und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure nicht 1.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-essigsäure-(3)-äthylester, sondern [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäureäthylester (AU., P., *B.* **48**, 3097). Kondensiert sich mit Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat zu [6-Oxo-2.4-dimethyl-cyclohexen-(4)-yl]-glyoxylsäure-äthylester (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1734). Liefert mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat das Semicarbazon des 3(?)-Semicarbazino-1.3-dimethyl-cyclohexanons-(5) (Syst. No. 2079) (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1932; *C.* **1914** I, 1653). Gibt beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1.3.5-Trimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3) (AU., P., *B.* **48**, 3087). Einw. von p-Nitroso-dimethylanilin: R., *Soc.* **101**, 1738. — Gibt mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen hellblauen Niederschlag (BAEYER, PICCARD, *A.* **407**, 343).

Methylimid des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) $C_9H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-heptandion-(2.6) oder besser aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) durch Behandeln mit Methylamin in Alkohol (BAEYER, PICCARD, *A.* **407**, 343). — Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. — $2C_9H_{15}N + H_2PtCl_6$. Feine Krystallkörner. — **Pikrat.** Glänzende Prismen. F: 150—152°.

Semicarbazon des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 168—171° (Zers.) (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1929; *C.* **1914** I, 1653), 178—179° (BAEYER, PICCARD, *A.* **407**, 342).

8. ***1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_8H_{12}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO—CH\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ (*vgl. S. 61*). *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-on-(2) mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° (KÖTZ, BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 82). — Nach Menthon riechendes Öl. Kp_{19}: 75°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

9. ***1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_8H_{12}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Das Oxim entsteht beim Erwärmen des Nitrosochlorids von 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1) mit Natriumacetat und Eisessig; man erhält daraus das Dimethylcyclohexenon durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **396**, 269; **397**, 190). — Kp: 189—190° (W., *A.* **397**, 191). D^{22}: 0,938. n_D^{22}: 1,4753. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Kochen mit Eisenchlorid in Eisessig p-Xylenol (W., *A.* **397**, 191). Gibt beim Hydrieren in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (W., *A.* **397**, 192).

Oxim $C_8H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot OH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Methanol). F: 92—93° (WALLACH, *A.* **396**, 269; **397**, 190). — Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 165° (WALLACH, *A.* **397**, 191).

10. ***1-Isopropyl-cyclopenten-(1)-on-(3), Tanacetophoron*** $C_8H_{12}O = \begin{smallmatrix}OC—CH\\H_2C—CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$ (*S. 62*). *B.* Beim Erhitzen der angesäuerten Natriumverbindung von Tanacetophoron-carbonsäure (Syst. No. 1285) (die beim Behandeln von α-Tanacetogendicarbonsäuredimethyl- oder diäthylester mit Natriummethylat in Methanol entsteht) mit Wasser (WALLACH, *A.* **388**, 56; vgl. THOMSON, *Soc.* **97**, 1515). Man sättigt die methylalkoholische Lösung von α- oder β-Thujaketonsäure mit Chlorwasserstoff und kocht den entstandenen gechlorten Ester mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder verd. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 221). — Kp: 215—217° (TH.), 212—214° (W., CHALLENGER, *A.* **381**, 84); Kp_{17-18}: 99° (TH.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (TH.; W.). D^{20}: 0,938 (W., CH.). n_D^{20}: 1,4788 (W., CH.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3) (W., CH.). Gibt beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (Ergw. Bd. V, S. 65) (W., *A.* **414**, 222).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 187—188° (Zers.) (THOMSON, *Soc.* **97**, 1515), 187—188° (WALLACH, CHALLENGER, *A.* **381**, 84; vgl. W., *A.* **388**, 55).

11. ***1-Isopropyl-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = \begin{smallmatrix}H_2C—CH\\H_2C—CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt das Nitrosochlorid von 1-Isopropyl-cyclopenten-(1) mit Natriumacetat und Eisessig und behandelt das entstandene Oxim mit verd. Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **405**, 152). — Riecht intensiv pfefferminzartig. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Methanol). F: 203—204° (MEERWEIN, *A.* **405**, 152).

12. ***1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix} H_2C-CO \\ H_2C-CH_2 \end{matrix}\!\!>C{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Cyclopentanon mit Aceton in 5%iger Natriumäthylat-Lösung in der Kälte (WALLACH, *A.* **394**, 369). — Kp: 195—199°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. D^{20}: 0,9565. n_D^{20}: 1,4932. — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Isopropyl-cyclopentanon-(2).

Über ein Keton $C_8H_{12}O$ aus Pinsäure, das von BONSDORFF (*B.* **44**, 3208) für 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) gehalten wurde, vgl. unten, No. 17.

Oxim $C_8H_{13}ON = (CH_3)_2C{:}C_5H_6{:}N\cdot OH$. F: 77° (WALLACH, *A.* **394**, 369).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C{:}C_5H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 215—218° (WALLACH, *A.* **394**, 369). Leicht löslich in Wasser.

13. ***1-Methyl-2-äthyl-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix} CH_3\cdot C-CO \\ C_2H_5\cdot C-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Durch Kochen von $\alpha.\beta$-Dipropionyl-äthan mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (BLAISE, *C. r.* **158**, 709). — Kp_{15}: 90,5°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Essigsäure und β-Propionyl-propionsäure. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 204°.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_2H_5\cdot C_5H_4(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 267° (BLAISE, *C. r.* **158**, 709).

14. ***1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1), Methyl-[2-methyl-cyclopenten-(1)-yl]-keton*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix} H_2C-C(CH_3) \\ H_2C-CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 62)*. *B.* Durch längeres Kochen von $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester mit 10%iger Schwefelsäure (HAWORTH, *Soc.* **103**, 1249). Durch Oxydation von Silveterpineol (Ergw. Bd. VI, S. 40) mit $KMnO_4$ bei 0° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* **103**, 1235; *A.* **399**, 163). — Riecht campherartig (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 659). Kp_9: 66—68°; Kp_{755}: 188—189° (korr.) (BL., K.); Kp: 189° (H.). D_4^{20}: 0,9542 (H.). n_D: 1,4869 (H.). — Gibt beim Umsetzen mit $CH_3\cdot MgI$ in Äther 1-Methyl-2-isopropenyl-cyclopenten-(1) und 1-Methyl-2-[α-oxy-isopropyl]-cyclopenten-(1) (H.).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_6\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 221° (HAWORTH, *Soc.* **103**, 1249), 180° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 659).

15. ***1.1.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix} CH_3\cdot C-CH_2 \\ HC-CO \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$[1]. *B.* Durch Kochen von „Amylennitrolacetessigsäure-methyl-“ oder „äthylester“ (Ergw. Bd. III/IV, S. 265) und 50%iger Kalilauge (WALLACH, *A.* **408**, 207). — Pfefferminzartig riechendes gelbes Öl. Ziemlich löslich in Wasser. — Verändert sich leicht. Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_3(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Farblose Blättchen, die an der Luft langsam goldgelb werden. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 199° und 210° (WALLACH, *A.* **408**, 206).

16. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC-CO \\ CH_3\cdot HC-C(CH_3) \end{matrix}\!\!>CH$. *B.* Man methyliert $\alpha.\beta$-Diacetyl-buttersäure-äthylester mit Methyljodid und Natriumäthylat und verseift das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure oder 10%iger Kalilauge (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 308). — Suberonähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 78°. D_4^{21}: 0,939. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(4).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_3{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 209° (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 309). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol.

17. ***Keton $C_8H_{12}O$ aus Pinsäure*** wurde von BONSDORFF (*B.* **44**, 3208) und ÖSTLING, (*C.* **1921** III, 106) für 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) gehalten, ist aber wahrscheinlich ein Strukturisomeres dieser Verbindung (KOMPPA, Priv.-Mitt.). — *B.* Durch trockne Destillation des Calciumsalzes (B.) bezw. des Bleisalzes (Ö.) der Pinsäure. — $Kp_{?}$: 69—71°. D_4^{20}: 0,9355; n_α^{20}: 1,4636; n_D^{20}: 1,4666; n_β^{20}: 1,4738; n_γ^{20}: 1,4799 (B.). — Entfärbt verd. Kaliumpermanganat-Lösung (B.).

---

[1]) Ist wohl nicht einheitlich, da das durch Hydrierung erhaltene Keton nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von WALLACH (*A.* **437**, 193; vgl. *A.* **414**, 332) als Gemisch erkannt worden ist.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_8H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 159—161° (BONSDORFF, *B.* **44**, 3209). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

18. ***a-Oxo-a.β-dicyclopropyl-äthan*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$. *B.* Man setzt die Magnesiumverbindung von Brommethyl-cyclopropan mit dem Nitril der Cyclopropancarbonsäure um und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Säure (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{759}: 175—177°. D_4^{20}: 0,9149. n_D^{20}: 1,4579. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol *a.β*-Dicyclopropyl-äthylalkohol.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(C_3H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 82—83° (MICHIELS, *C.* **1912** I, 1105).

19. ***1.1-Pentamethylen-cyclopropanon-(2)*** $C_8H_{12}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) mit konz. Schwefelsäure auf 95—100° (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1104). — Öl.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_8H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.) (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1104).

20. ***1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)***, „Methylnorcampher" $C_8H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch trockne Destillation des Bleisalzes der Methylhomonorcamphersäure [1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)] im Kohlensäurestrom (RUZICKA, *B.* **50**, 1372). — Campherähnlich riechendes Öl. Kp_{15}: 60—62°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumamid und Methyljodid dl-Fenchon und Fenchosantenon (S. 58).

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ |\quad\quad CH_2 \quad\quad |\\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix}$$

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_8H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 210° bis 211° (RUZICKA, *B.* **50**, 1373).

5. Oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O$.

1. ***1-Acetonyl-cyclohexen-(1), [Cyclohexen-(1)-yl]-aceton*** $C_9H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure-chlorid in Äther bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775) oder auf [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure-nitril in Toluol-Äther-Lösung auf dem Wasserbad (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1670). Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Aceton in 5%iger Natriumäthylat-Lösung bei 0° (WALLACH, *A.* **394**, 376). — Kp: 203—204° (W.); Kp_{11}: 79—80° (D., R.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D^{19}: 0,9375 (W.). n_D^{19}: 1,4736 (W.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium Cyclohexylaceton (W.). Gibt bei weiterer Einw. von Methylmagnesiumjodid 1-[β-Oxy-isobutyl]-cyclohexen-(1) (H., F.).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_6H_9\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{20}: 135° (WALLACH, *A.* **394**, 377).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_6H_9\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 144—145° (WALLACH, *A.* **394**, 376), 143° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775).

2. ***1-Allyl-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* In geringer Menge bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid auf Cyclohexanon (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901). — Stark nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 94° (korr.).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N\cdot OH$. Nach Menthol riechende Nadeln. F: 71° (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901).

3. ***a-[Cyclohexen-(1)-yl]-propionaldehyd, Δ¹-Tetrahydro-hydratropaaldehyd*** $C_9H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus β-Methyl-β-[cyclohexen-(1)-yl]-glycidsäureäthylester $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\cdot \underbrace{C(CH_3)\cdot CH}_{O}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2574) durch Verseifen und Destillieren der entstandenen Säure unter vermindertem Druck (DARZENS, ROST, *C. r.* **151**, 759). — Kp_{15}: 90—93°.

4. *1-Isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5)* $C_9H_{14}O = HC<\substack{CH\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

3 - Chlor - 1 - isopropyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_9H_{13}OCl$ = $HC<\substack{CCl\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Isopropyldihydroresorcin mit PCl_3 in Chloroform (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 173). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{31}: 137°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ β-Isopropyl-glutarsäure. Bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther entsteht 1-Isopropyl-cyclohexanol-(3). Einw. von Feuchtigkeit: CR., P.

Semicarbazon $C_{10}H_{16}ON_3Cl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 193° (Zers.) (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 174).

5. *1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4)* $C_9H_{14}O = OC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}>C:C(CH_3)_2$ (*S. 64*). *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Nopinon mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (RIMINI, *G.* **46** II, 120). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Aceton und Cyclohexandion-(1.4).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 64*). Nadeln (aus Methanol). F: 201° (Zers.) (RIMINI, *G.* **46** II, 119). Ziemlich schwer löslich in Methanol.

6. *1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2)* $C_9H_{14}O = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2 \text{---} CH_2}>C\cdot CO\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. Das Oxim entsteht beim Kochen des Nitrosochlorids von linksdrehendem 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan mit Natriumacetat und Eisessig; man zerlegt das Oxim mit verd. Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 146; *Soc.* **99**, 128). — Riecht ähnlich wie Menthon und Cyclohexanon. Kp: 210—212°. D^{22}: 0,9413. n_D: 1,4817. $[\alpha]_D$: +100,4°. — Gibt beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther rechtsdrehendes m-Menthen-(2)-ol-(8).

Oxim $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Äther oder Methanol). F: 79° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 146; *Soc.* **99**, 128). Kp_{20}: 140—150°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 219° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 147; *Soc.* **99**, 129).

7. *1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)* $C_9H_{14}O$ = $H_2C<\substack{CH(C_2H_5)\cdot CH_2\\ CO \text{---} CH}>C\cdot CH_3$ (*S. 64*). Kp_{755}: 223—227° (MAZUREWITSCH, Ж. **43**, 982; *C.* **1911** II, 1922). — Gibt beim Umsetzen mit Allylmagnesiumbromid 1-Methyl-3-äthyl-5-allyl-cyclohexen-(6)-ol-(5) (M., Ж. **43**, 982). Liefert mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat das Semicarbazon des 1-Semicarbazino-1-methyl-3-äthyl-cyclohexanons-(5) (?) (Syst. No. 2079) (M., Ж. **45**, 1933; *C.* **1914** I, 1653).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_2H_5\cdot C_6H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 162—168° (Zers.) (M., Ж. **45**, 1930; *C.* **1914** I, 1653).

8. *1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1), Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(3)-yl]-keton* $C_9H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH_3$ (*S. 64*). Inaktive Form. Im Öl aus dem Holz von Cedrus atlantica (GRIMAL, *C. r.* **135**, 582) und von Cedrus deodara (ROBERTS, *Soc.* **109**, 793). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexan (WALLACH, *A.* **381**, 90). Liefert bei langem Schütteln mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(1) (WALLACH, *A.* **414**, 205). Gibt beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid dl-α-Terpineol; reagiert analog mit Äthylmagnesiumjodid (W., *A.* **414**, 207).

Ozonid $C_9H_{14}O_4$. *B.* Durch kurzes Kochen des Diozonids von d-Limonen mit Wasser oder verd. Essigsäure (HARRIES, NERESHEIMER, *C.* **1916** II, 991). — Sirup.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 65*). Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164° (ROBERTS, *Soc.* **109**, 793). — Bei der Spaltung durch verd. Schwefelsäure entsteht Methyl-p-tolyl-keton.

9. *1-Methyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5)* $C_9H_{14}O$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CO}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Das Oxim entsteht durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus den Nitrosochloriden des 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexens-(3); man spaltet das Oxim mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **396**, 282; **397**, 204). — Kp: 203—204°; D^{19}: 0,9310;

n_D: 1,4759 (W., *A.* 397, 205). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3) (W., *A.* 397, 205).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_2H_5\cdot C_6H_6(CH_3):N\cdot OH$. *B* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 59—60° (WALLACH, *A.* 397, 204). Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_2H_5\cdot C_6H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 152° bis 153° (WALLACH, *A.* 397, 204).

10. ***1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(3), Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl]-keton*** $C_9H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot C{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ *(S. 65)*. *B.* Man läßt auf Citronellaldimethylacetal Ozon einwirken und behandelt die ätherlöslichen Spaltprodukte des entstandenen Ozonids mit Alkalien (HARRIES, COMBERG, *A.* 410, 46). Das Oxim entsteht aus beiden isomeren Nitrosochloriden des 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexans durch Einw. von Natriumacetat in Eisessig-Lösung (PERKIN, WALLACH, *A.* 374, 206; *Soc.* 97, 1430). — F: ca. —20° (P., W.). Kp: 210—211°; D^{20}: 0,942; n_D^{20}: 1,4830 (P., W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., W.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexan (W., *A.* 381, 89). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther inakt. p-Menthen-(3)-ol-(8) (P., W.).

Oxim $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 65)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Methanol). F: 116—117° (PERKIN, WALLACH, *A.* 374, 205; *Soc.* 97, 1431).

11. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(6)*** $C_9H_{14}O = H_2C{<}{CH:C(CH_3) \atop CH_2 \text{——} CO}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-hexen-(3)-dicarbonsäure-(1.6)-diäthylester durch Kochen mit Natrium in Benzol und nachfolgendes Verseifen (RUZICKA, *Helv.* 2, 158). — Kp_{12}: 85—90°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 168—171° (RUZICKA, *Helv.* 2, 159).

12. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(3 bezw. 4)-on-(5 bezw. 3)*** $C_9H_{14}O = HC{<}{CH\cdot CH(CH_3) \atop CO \text{——} CH_2}{>}C(CH_3)_2$ bezw. $HC{<}{CH \text{——} CH_2 \atop CO\text{—}CH(CH_3)}{>}C(CH_3)_2$.

3-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und 5-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(4)-on-(3) $C_9H_{13}OCl = HC{<}{CCl\cdot CH(CH_3) \atop CO \text{——} CH_2}{>}C(CH_3)_2$ und $HC{<}{CCl \text{——} CH_2 \atop CO\cdot CH(CH_3)}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Ein untrennbares Gemisch der beiden Isomeren entsteht beim Erhitzen von Trimethyldihydroresorcin mit Phosphortrichlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 99, 1106). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{42}: 130°. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht $\alpha.\beta.\beta$-Trimethyl-glutarsäure; daneben entsteht ein Öl, das ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 245° liefert. Bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther entsteht ein Gemisch von Trimethylcyclohexanolen, aus dem sich 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) als Benzoat abscheiden läßt. Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff Trimethyldihydroresorcin.

Oxim $C_9H_{14}ONCl = (CH_3)_3C_6H_4Cl:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 121° (Zers.) (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 99, 1107). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol, Essigester, Aceton und Petroläther.

Semicarbazon $C_{10}H_{16}ON_3Cl = (CH_3)_3C_6H_4Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 185—186° (Zers.) (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 99, 1107). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Alkohol in der Wärme, unlöslich in Petroläther.

13. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)*** $C_9H_{14}O = HC{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH \text{——} CO}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4.5-Dimethyl-hexen-(3)-dicarbonsäure-(1.6) mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 280° (RUZICKA, *Helv.* 2, 159). — Kp_{14}: 85—90°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(6).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 185—187° (RUZICKA, *Helv.* 2, 159).

14. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_9H_{14}O = OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH_2\text{—}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ *(S. 65)*. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(4) durch kurze Einw. von Chromschwefelsäure (BOUGAULT, *C. r.* 150, 399) oder durch Behandeln mit Mercuriacetat in Eisessig (B.,

C. r. **150**, 534). Neben anderen Produkten aus α-Cyclogeraniumsäure durch Einw. von Jod in Soda Lösung oder von Jod und Quecksilberoxyd in feuchtem Äther (B., *C. r.* **150**, 397). — Kp: 192° (B., *C. r.* **150**, 399), 194—196° (v. AUWERS, *A.* **420**, 110). $D_4^{16,3}$: 0,9332 (v. AU.). $n_\alpha^{16,3}$: 1,4762; $n_D^{16,3}$: 1,480; $n_\beta^{16,3}$: 1,4886; $n_\gamma^{16,3}$: 1,4965 (v. AU.). — Gibt bei längerer Einw. von Chromschwefelsäure Essigsäure und α.α-Dimethyl-glutarsäure (B., *C. r.* **150**, 399).

5.6.1¹.1¹-Tetrachlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4), 5.6-Dichlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) $C_9H_{10}OCl_4$ = $OC<\frac{C(CH_3)=CH}{CHCl-CHCl}>C<\frac{CHCl_2}{CH_3}$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Behandeln mit trocknem Chlor (AUWERS, *B.* **44**, 805). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich.

15. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), Isophoron*** $C_9H_{14}O$ = $HC<\frac{C(CH_3)\cdot CH_2}{CO——CH_2}>C(CH_3)_2$ *(S. 65)*. *B.* Neben Pinakolin und anderen Produkten bei der Einw. von verd. Schwefelsäure (RICHARD, LANGLAIS, *Bl.* [4] **7**, 460; DELACRE, *Bl.* [4] **9**, 886, 894; **23**, 219) oder krystallisierter Oxalsäure (R., L.) auf rohes oder reines Pinakon. Neben Pinakon und anderen Produkten bei der Einw. von Magnesiumamalgam auf überschüssiges Aceton (R., L., *Bl.* [4] **7**, 458). Durch Einw. von Acetylennatrium auf Aceton bei —15° bis +10° (HESS, MUNDERLOH, *B.* **51**, 382). Man erhitzt [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure-äthylester (Syst. No. 1332), [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäure-äthylester (Syst. No. 1137) oder [5-Äthoxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-acetonitril (Syst. No. 1055) mit konz. Salzsäure (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 528, 531, 532). — Kp: 214—216° (D., *Bl.* [4] **23**, 223); Kp_{25}: 105° (C., G.); Kp_{11}: 86—87° (H., M.). $n_D^{11,5}$: 1,4789 (ZELINSKY, *B.* **44**, 2780). — Isophoron gibt beim Leiten der Dämpfe mit Wasserstoff über Nickel bei 180° unter 70 bis 75 mm Druck Dihydroisophoron und anscheinend Dihydroisophorol (ZELINSKY, *B.* **44**, 2780); unter gewöhnlichem Druck bei 240° entsteht nach SKITA, RITTER (*B.* **44**, 673) ein Kohlenwasserstoff C_9H_{18}. Beim Schütteln mit Natriumamalgam in 50%igem Methanol entsteht 1.1′-Dioxy-3.3.5.3′.3′.5′-hexamethyl-di-[cyclohexen-(5)-yl] (HESS, MUNDERLOH, *B.* **51**, 383). — $C_9H_{14}O + PdCl_2$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol) (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3580). Enthält kein ionogenes Chlor.

Oxim $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_5:N\cdot OH$ *(S. 66)*. Über die Darstellung von Oximen mit verschiedenem Schmelzpunkt aus verschiedenen Isophoron-Fraktionen vgl. DELACRE, *Bl.* [4] **23**, 220. — F: 74° (HESS, MUNDERLOH, *B.* **51**, 383), 78° (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 528). — Gibt bei der Hydrierung unter 4 Atmosphären Druck in Gegenwart von kolloidalem Palladium Isophorylamin (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3397).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 66)*. Über die Darstellung verschieden schmelzender Semicarbazone aus verschiedenen, durch Zerlegen von Isophoronoxim mit verd. Schwefelsäure erhaltenen Isophoronpräparaten vgl. DELACRE, *Bl.* [4] **23**, 223. — F: 186° (HESS, MUNDERLOH, *B.* **51**, 383), 193° (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 528).

16. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-(3)-on-(2), Pulegenon*** $C_9H_{14}O$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C\cdot CO \\ HC\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 67)*. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Campherphoron bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Camphersäure; Isolierung über das Hydrazon (KISHNER, Ж. **44**, 850; *C.* **1912** II, 1925). Aus der Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (s. bei Dibrombuccocampher, Syst. No. 667) durch trockne Destillation oder durch Erwärmen mit Schwefelsäure oder Alkalien (WALLACH, *A.* **418**, 49). Aus Dibrom-buccocampher durch energische Einw. von Alkalien (W., *A.* **418**, 46). — Kp: 188,5—189° (W.); Kp_{754}: 190—191° (K.). D_0^{20}: 0,9144 (K.). n_D^{20}: 1,4682 (K.), 1,4660 (W.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Palladium Dihydrocampherphoron (W.).

17. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-(1 oder 5)-on-(5 oder 2),*** 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1 oder 5)-on-(5 oder 2) $C_9H_{14}O$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH \\ H_2C\cdot CO\end{matrix}>C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$.

a) ***Bei 204—206° siedendes Präparat*** $C_9H_{14}O = C_5H_4O(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 68)*. *B.* {Aus einem Gemisch fester Nitrosochloride des rechtsdrehenden Apofenchens .... *A.* **369**, 85)}, neben dem bei 192—196° siedenden Isomeren (WALLACH, *A.* **379**, 194). — Kp: 204—206°. Riecht nach Carvon und Menthon.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_4{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 68)*. F: 149° bis 150° (WALLACH, *A.* **379**, 194). Ist leichter löslich als das Semicarbazon der isomeren Verbindung.

b) ***Bei 192—196° siedendes Präparat*** $C_9H_{14}O = C_5H_6O(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben dem bei 204—206° siedenden Isomeren und anderen Produkten aus dem Gemisch der festen Nitrosochloride des rechtsdrehenden Apofenchens, oder neben einer Verbindung $C_9H_{15}ON$ (Ergw. Bd. V, S. 41) aus dem beständigen Nitrosochlorid des Apofenchens durch Behandeln mit Natriumacetat und Eisessig und Zerlegen des entstandenen Oxims mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **379**, 193). — Kp: 192—196°. Riecht nach Thujon.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_4{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 210—212° (WALLACH, *A.* **379**, 194).

18. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(2) von unbekanntem optischem Verhalten, Campherphoron*** $C_9H_{14}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C{:}C\text{—}CO \\ H_2C\text{—}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_3$ *(S. 68)*. *B.* Über die Bildung bei der Destillation von camphersaurem Calcium vgl. KISHNER, Ж. **44**, 850; *C.* **1912** II, 1925. — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Nickel bei 130° Dihydrocampherphoron, bei 280° 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 471; *Bl.* [4] **13**, 599). Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol die Verbindung $\begin{matrix}NH \cdot N{:}C\text{—}CH(CH_3) \\ (CH_3)_2C\text{——}CH\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$ (Syst. No. 3468) (K.).

Oxim, Campherphoronoxim $C_9H_{15}ON = (CH_3)[(CH_3)_2C{:}]C_5H_5{:}N \cdot OH$ [1]) *(vgl. S. 68)*. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Anhydrocampherphoronhydroxylamin (Syst. No. 3180) (FRANCESCONI, SANNA, *G.* **45** I, 41). — Krystalle (aus Äther). F: 115° (Zers.). — Gibt ein bei 170° schmelzendes Oxalat.

19. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(4)*** $C_9H_{14}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C{:}C \cdot CH_2 \\ OC \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_3$ *(vgl. S. 69)*. Inaktive Form. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Aceton in Natriumäthylat-Lösung (WALLACH, *A.* **394**, 372). — Kp: 203° bis 205°. D^{21}: 0,9315. n_D^{21}: 1,4846. — Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(4).

Oxim des inakt. 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanons-(4) $C_9H_{15}ON = (CH_3)[(CH_3)_2C{:}]C_5H_5{:}N \cdot OH$. F: 89° (WALLACH, *A.* **394**, 372).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2C{:}]C_5H_5{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 210° (WALLACH, *A.* **394**, 372).

20. ***1.1-Dimethyl-3-acetyl-cyclopenten-(3)*** $C_9H_{14}O = \begin{matrix}HC \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ (?). *B.* In geringer Menge neben $\beta.\beta$-Dimethyl-δ-acetyl-n-valeriansäure durch Oxydation von 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3) mit Ozon in Eisessig (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 172). — Wurde nur als Semicarbazon isoliert.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_5 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?). Weiße Nadeln (aus Methanol). F: ca. 217° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 172).

21. ***1.3-Dimethyl-2-äthyl-cyclopenten-(3)-on-(5)*** $C_9H_{14}O = \begin{matrix}OC \cdot CH(CH_3) \\ HC{=}C(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt $\alpha.\beta$-Diacetyl-buttersäure-äthylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat und verseift das Reaktionsprodukt mit Barytwasser (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 310). — Kp_{12}: 88—89°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2(C_2H_5)C_5H_3{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 310).

22. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)*** $C_9H_{14}O = \begin{matrix}HC{=}C(CH_3) \\ OC \cdot CH(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt die Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ (s. bei d-Campher, S. 80)

[1]) Die Konstitution wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von SANNA (*G.* **59**, 232) bestätigt.

6 Stdn. lang mit 20%iger Schwefelsäure auf 160—165° oder besser mit 20%iger Phosphorsäure auf 190—200° (LOCQUIN, C. r. 153, 284). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 82—86°; Kp_{18}: 95—96°. D_4^0: 1,062. — Gibt bei der Oxydation mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung γ-Oxo-α.β.β-trimethyl-n-valeriansäure. Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentanon-(3), bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentanol-(3). Addiert in Chloroform-Lösung Brom.

Oxim $C_9H_{15}ON = (CH_3)_4C_5H_4{:}N{\cdot}OH$. F: 95—96° (LOCQUIN, C. r. 153, 284). Kp_{10}: 122—128°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_4C_5H_4{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. a) Bei 150° schmelzende Form. Krystalle (aus Benzol) (LOCQUIN, C. r. 153, 284). Leicht löslich in Alkohol. — b) Bei 198° schmelzende Form. Schuppen (aus siedendem absolutem Alkohol). Sehr wenig löslich in Alkohol.

23. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyliden-cyclobutanon-(4)*** $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)_2C{:}C$—$CH{\cdot}CH_3$ / OC—$CH{\cdot}CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 1.2-Dimethyl-3.4-diisopropyliden-cyclobutan mit Ozon (LEBEDEW, MERESHKOWSKI, Ж. 45, 1352; C. 1914 I, 1409). Wurde nicht rein dargestellt. — Kp_{20}: 83—86°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ dl-α.α'-Dimethylbernsteinsäure. Bei der Ozonspaltung entsteht Acetonperoxyd.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2[(CH_3)_2C{:}]C_4H_2{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 200—201° (Zers.) (LEBEDEW, MERESHKOWSKI, Ж. 45, 1352; C. 1914 I, 1409).

24. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), Nopinon*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form *(S. 70)*. *B.* Bei der Einw. von $KMnO_4$ auf das bei der Spaltung von Pinenozonid (aus gewöhnlichem, β-Pinen enthaltendem französischem Pinen) neben Pinonaldehyd entstehende ölige Produkt (C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 463; H., v. SPLAWA-NEYMAN, C. 1916 II, 994)[1]. — Kp_{14}: 87—88° (TSCHUGAJEW, KIRPITSCHEW, Bl. [4] 13, 798); Kp_{43}: 118,2° (ÖSTLING, Soc. 101, 474). D_4^0: 0,9958; $D_4^{12,6}$: 0,9807; $D_4^{55,3}$: 0,9530; $D_4^{80,1}$: 0,9346; ein anderes Präparat zeigte D_4^{20}: 0,9793 (TSCH., K.); $D_4^{15,6}$: 0,9827 (Ö.). $n_\alpha^{15,5}$: 1,4767; $n_D^{15,5}$: 1,4798; $n_\beta^{15,5}$: 1,4859; $n_\gamma^{15,5}$: 1,4914 (Ö.). $[\alpha]_D^{20}$: +18,48° (ohne Lösungsmittel), +38,34° (in Methanol; c = 8), +33,99° (in Chloroform; c = 8), +20,85° (in Äthyljodid; c = 8), +11,51° (in Äther; c = 8), +11,35° (in Benzol; c = 8), +8,73° (in CS_2; c = 8,7), +8,12° (in Isopentan; c = 8); Rotationsdispersion von unverdünntem Nopinon bei 0—80° und von Nopinon-Lösungen bei 20°: TSCH., K. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., K. — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure neben sehr geringen Mengen 1-Isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(4) wenig 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4) (RIMINI, G. 46 II, 120).

H_2C—CO—CH
|H_2C|
H_2C—CH—$C(CH_3)_2$

Hydrazon $C_9H_{16}N_2 = C_9H_{14}{:}N{\cdot}NH_2$. *B.* Aus Nopinon und Hydrazinhydrat bei 180° bis 190° im Einschlußrohr (SEMMLER, FELDSTEIN, B. 47, 385). — Krystalle (aus Essigester). F: 42—43°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180—190° im Einschlußrohr Nopinan (Ergw. Bd. V, S. 42).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$ *(vgl. S. 70)*. Wohl nicht einheitlich. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 167° (C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 464; H., v. SPLAWA-NEYMAN, C. 1916 II, 994).

25. ***1.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Fenchosantenon*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dl-Fenchon durch Behandeln von 1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2) („Methylnorcampher") in Äther mit Natriumamid und Methyljodid in Wasserstoff-Atmosphäre (RUZICKA, B. 50, 1373). — Flüssigkeit von fenchonähnlichem Geruch.

H_2C—$C(CH_3)$·CO
| CH_2 |
H_2C—CH——$CH{\cdot}CH_3$

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}{:}N{\cdot}OH$. Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99° (R., B. 50, 1374). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 208° bis 209° (R., B. 50, 1373).

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von BRUS, PEYRESBLANQUES, C. r. 187, 984.

26. ***1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Santenon*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Inaktive Form *(S. 71)*. *B.* Zur Bildung durch Oxydation von inakt. Santenol vgl. KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 312; *Bl.* [4] **21**, 16; *C.* **1917** I, 406. — Tafeln (durch Sublimation). F: 52° (RIMINI, *G.* **43** II, 526), 55—57° (K., H.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., H.). — Liefert bei längerer Belichtung in wäßrig-alkoholischer Lösung Acetaldehyd und geringe Mengen eines Aldehyds, der beim Behandeln mit Benzolsulfhydroxamsäure in eine Hydroxamsäure $C_9H_{15}O_2N$ (Syst. No. 894) übergeht (RIMINI, *C.* **1914** I, 1426; *G.* **44** I, 569). — Geht im Organismus des Kaninchens in Santenolonglucuronsäure (Syst. No. 2617) über (HÄMÄLÄINEN, *C.* **1912** II, 856).

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $CH\cdot CH_3$ / $H_2C-CH-CH_2$

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N\cdot OH$ *(vgl. S. 71)*. Blättchen (aus Petroläther). F: 80—81° (RIMINI, *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 524). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure eine Verbindung $C_9H_{14}ONCl$ (s. u.), mit Natriumnitrit und Schwefelsäure neben anderen Produkten eine Pernitrosoverbindung, die mit Kalilauge Santenon, mit Hydroxylamin Santenonoxim, mit Semicarbazid Santenonsemicarbazon, mit konz. Schwefelsäure Santenon und Isosantenon (S. 61) liefert.

Verbindung $C_9H_{14}ONCl$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf Santenonoxim (RIMINI, *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 524). — Blaues Öl. Kp_{91}: 113—116°. — Wird auch in äther. Lösung in einigen Tagen farblos. Liefert mit Semicarbazid Santenonsemicarbazon.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 71)*. F: 225—226° (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 312; *Bl.* [4] **21**, 16; *C.* **1917** I, 406), 224° (Zers.) (RIMINI, *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 525). Sehr wenig löslich in Methanol (K., H.).

27. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3), Camphenilon*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C-CH-C(CH_3)_2$ / CH_2 / $H_2C-CH-CO$

a) ***Inaktive Form, dl-Camphenilon*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$ *(S. 71)*. Zur Konstitution vgl. KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **47**, 1550. — *B.* Neben anderen Verbindungen durch Oxydation von inaktivem Camphen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 60° (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **99**, 1547), mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 100° (KONOWALOW, Ж. **34** II, 43), mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (ASCHAN, *A.* **375**, 352; **383**, 49) oder mit $KMnO_4$ in Eisessig (A., *C.* **1912** I, 415). Zur Bildung aus Camphenozonid (SEMMLER, *B.* **42**, 248) vgl. HARRIES, PALMÉN, *B.* **43**, 1432. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Isocamphan mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung oder mit konz. Salpetersäure bei 100° (LIPP, *A.* **382**, 290, 294, 297). Bei der Destillation von camphencamphersaurem Blei im CO_2-Strom (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **47**, 934 Anm., 1551). Durch Schmelzen von Camphenilsäurenitril (L., *A.* **402**, 359). — F: 35—36° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 427; *A.* **438**, 193), 36° (K., HI., *B.* **47**, 1551), 38—39° (korr.) (L., *A.* **382**, 297), 40° (HE., S.). Kp: 192—194° (korr.) (N., CH.). — Liefert beim Kochen mit Natrium in Xylol eine Verbindung $C_{18}H_{28}O_2$ (gelbliches Öl; Kp_{12}: 172—174°; D_4^{20}: 1,0601; n_D: 1,5155) (HI., *C.* **1913** I, 625). Liefert beim Erhitzen mit gepulvertem Kali 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (HI.). — Geht im Organismus des Kaninchens in Camphenilolglucuronsäure (Syst. No. 2617) über (HÄMÄLÄINEN, *C.* **1912** II, 855).

Hydrazon $C_9H_{16}N_2 = C_9H_{14}:N\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Camphenilon mit Hydrazinhydrat auf 210° im Rohr, neben wenig Camphenilonazin (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 427; *A.* **438**, 193). — F: 29—31°. Kp_{753}: 236—238°; Kp_{17}: 119—120°. — Gibt bei der Destillation mit Ätzkali und platiniertem Ton Camphenilan (Ergw. Bd. V, S. 42).

Azin $C_{18}H_{28}N_2 = C_9H_{14}:N\cdot N:C_9H_{14}$. *B.* Neben viel Camphenilonhydrazon beim Erhitzen von Camphenilon mit Hydrazinhydrat auf 210° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 428; *A.* **438**, 194). — Prismen (aus Benzol). F: 148,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 72)*. F: 222—223° (HARRIES, PALMÉN, *B.* **43**, 1434), 223—224° (korr.) (LIPP, *A.* **402**, 360), 224° (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **47**, 1551), 224—225° (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **99**, 1547).

b) ***Rechtsdrehende Form, d-Camphenilon*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *B.* Aus rechtsdrehendem Camphen durch Einw. von Stickoxyden bei 0° und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoh. Kalilauge (NAMETKIN, GREKOWA, CHUCHRIKOWA, Ж. **48**, 454; *C.* **1923** I, 1500; vgl. a. ASCHAN, *A.* **410**, 233). Durch Oxydation von Camphen-ω-carbonsäure (aus d-Camphen) mit $KMnO_4$ (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 271, 337). — F: 36° (L.), 39—40° (N., G., CH.), 41—41,25° (A.). Kp_{760}: 191,5—192° (N., G., CH.); Kp: 190° (L.), 191—192° (A.); Kp_{12}: 75—76° (A.). Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_D$: +49,17° (in Alkohol; p = 6,6)

(N., G., CH.). — Gibt bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,1) bei 140—145° im Rohr Isocamphoronsäure und ein bei 90—92° schmelzendes Gemisch von Nitroverbindungen (N., G., CH.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid rechtsdrehendes Methylcamphenilol (A.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 223—225° (NAMETKIN, GREKOWA, CHUCHRIKOWA, Ж. **48**, 454; *C.* **1923** I, 1500).

c) ***Linksdrehende Form, l-Camphenilon*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *B.* Aus linksdrehendem ω-Nitro-camphen durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder von alkoh. Ammoniak (LIPP, *A.* **399**, 250). — F: 37—38,5°. Kp_{16}: 76—77°. $[\alpha]_D^{19}$: —61,21° (in Benzol; p = 10).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 222—224° (korr.) (L.).

28. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(5), β-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Inaktive Form, dl-β-Fenchocamphoron. Ist die dem Dl-Fenchocamphoron des *Hptw. (S. 72)* entsprechende racemische Form; zur Konstitution vgl. ROSCHIER, *C.* **1919** I, 726; KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 129; vgl. a. NAMETKIN, ALEXANDROWA, *A.* **467**, 191. — *B.* Bei der Spaltung des dl-β-Fenchenozonids (R., *C.* **1919** I, 729; K., R., *A.* **470**, 145). Bei der Oxydation von β-Fenchocamphorol (Ergw. Bd. VI, S. 37) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (R., *C.* **1919** I, 728; K., R., *A.* **429**, 189). Durch Oxydation von dl-Oxy-β-fenchensäure mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung oder mit PbO_2 und Schwefelsäure (K., R., *C.* **1917** I, 407; **1918** I, 622). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,075) auf Camphenilan bei 140—145° (N., CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 433; *A.* **438**, 199). Bei der Oxydation des Nitrocamphenilans vom Schmelzpunkt 18—20° mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (N., CH., Ж. **47**, 432; *A.* **438**, 197). — Riecht schwach campherähnlich. F: 63—65° (N., CH.), 64—66° (K., R., *C.* **1917** I, 407; **1918** I, 622). Kp_{746}: 196,1—196,5° (N., CH.); Kp: 196—197° (K., R.). Leicht flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in Wasser (N., CH.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Apofenchocamphersäure vom Schmelzpunkt 144—145° (K., R.; N., CH.). Liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-β-fenchocamphorol (Ergw. Bd. VI, S. 54) (K., R., *C.* **1918** I, 622).

```
(CH3)2C—CH—CH2
   |    CH2   |
  H2C—CH—CO
```

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen (aus Methanol). F: 192° bis 193° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 432; *A.* **438**, 198), 195—196° (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 407; *A.* **470**, 145).

29. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), α-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. a. No. 30).

```
H2C—CH——CO
 |  C(CH3)2 |
H2C—CH——CH2
```

a) ***Rechtsdrehendes 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), d-α-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. Im *Hptw. (S. 72)* als Dd-Fenchocamphoron bezeichnet. — *B.* Bei der Ozonspaltung des l-α-Fenchens (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **47**, 937; ROSCHIER, *C.* **1919** I, 728; K., R., *A.* **470**, 141). — F: 109—110° (K., H.). Kp: 198—200° (R.; K., R.). Sehr leicht löslich in 50%iger wäßr. Natriumsalicylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 289950; *C.* **1916** I, 352). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat und konz. Schwefelsäure Apocampholid (Syst. No. 2460) (K., *B.* **47**, 935).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 220—221° (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **47**, 937; ROSCHIER, *C.* **1919** I, 728; K., R., *A.* **470**, 141).

b) ***Inaktives 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), dl-α-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *B.* Bei der Spaltung von dl-α-Fenchen durch Ozon (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 752). Bei der trocknen Destillation von dl-homoapocamphersaurem Blei im CO_2-Strom (KOMPPA, *B.* **47**, 934). — F: 110°; Kp_{769}: 197—197,5° (K.). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid Methyl-α-fenchocamphorol (Ergw. Bd. VI, S. 54) (K., R.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220° (K., *B.* **47**, 934; K., R., *C.* **1917** I, 752).

30. ***Keton $C_9H_{14}O$ aus Ketopinsäure, „Norcampher"***, vielleicht ein 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2) $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$ (vgl. a. No. 29). *B.* Aus Ketopinsäure (Syst. No. 1285) durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure auf 140—180° (BAYER & Co., D. R. P. 287796; *C.* **1915** II, 991; *Frdl.* **12**, 557). — Kp_{13}: 105°. 1 g gibt mit 1 cm^3 einer 50%igen wäßr. Lösung von o- oder m-oxy-benzoesaurem Natrium bei 20° eine klare Lösung (B. & Co., D. R. P. 289950; *C.* **1916** I, 352). — Wirkt physiologisch ähnlich wie Campher (B. & Co., D. R. P. 289950).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: ca. 167° (Zers.) (B. & Co., D. R. P. 287796; *C.* **1915** II, 991; *Frdl.* **12**, 557).

31. ***Isosantenon*** $C_9H_{14}O$. *B.* Neben Santenon bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf das aus Santenonoxim, Natriumnitrit und Schwefelsäure erhaltene Pernitrosoderivat (RIMINI, *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 527). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 185—186°; Kp_{36}: 89—91°. D^{21}: 0,953. n_D^{21}: 1,457. — Gibt bei der Oxydation mit kalter alkal. $KMnO_4$-Lösung eine Oxocarbonsäure $C_9H_{14}O_3$ (Syst. No. 1285), bei der Oxydation mit heißer alkalischer $KMnO_4$-Lösung oder mit Natriumhypobromit-Lösung eine Carbonsäure $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 894).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N\cdot OH$. Sirup. Kp_{18}: 158—162° (R., *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 528). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Isosantenon zurück.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 175° (R., *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 527).

Dibromisosantenon $C_9H_{12}OBr_2$. *B.* Aus Isosantenon und 4 Atomen Brom in essigsaurer Lösung (R., *C.* **1913** II, 1391; *G.* **43** II, 528). — Blättchen (aus Petroläther). F: 47° bis 48°. Riecht stechend und reizt zu Tränen. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung eine Carbonsäure $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 894).

32. ***Keton $C_9H_{14}O$ von unbekannter Konstitution.*** *B.* Neben anderen Produkten beim Ozonisieren der bei 141—143° siedenden Anteile des durch Destillation von inakt. Fenchylalkohol mit $KHSO_4$ oder $NaHSO_4$ erhaltenen Kohlenwasserstoff-Gemisches (ROSCHIER, *C.* **1919** I, 730; KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 152). — Angenehm riechendes Öl. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schuppen (aus Methanol). F: 209° (R., *C.* **1919** I, 730; K., R., *A.* **470**, 152). Leicht löslich in heißem Methanol.

6. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohepten-(4)-on-(3), β-Dihydroeucarvon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_2 \\ HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **403**, 95; **414**, 367. — *B.* Durch Einw. von Wasserstoff auf Eucarvoxim bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol und Hydrolyse des entstandenen Oxims (W., *A.* **403**, 91). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 213—214°. D^{21}: 0,9325. n_D: 1,4790. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure β.β-Dimethyl-adipinsäure (W., *A.* **403**, 95). Gibt mit Brom in Eisessig 4.5-Dibrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3) (W., *A.* **418**, 53).

Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}O_2NCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 95° unter Blaufärbung (W., *A.* **403**, 93).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_7H_7:N\cdot OH$. *B.* s. o. — Blättchen (aus Alkohol). F: 122° bis 123° (WALLACH, *A.* **403**, 91). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Amino-1.1.4-trimethyl-cycloheptan (W., *A.* **414**, 367).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_7H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 195—197°, bei schnellem Erhitzen 202° (W., *A.* **403**, 91).

2. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohepten-(5 oder 6)-on-(3), α-Dihydroeucarvon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2 \\ HC:CH\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH:CH \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ *(S. 73)*. Zur Bezeichnung als α-Dihydroeucarvon vgl. WALLACH, *A.* **403**, 92. — Kp: 205°; D^{19}: 0,9215; n_D: 1,4660 (W., *A.* **403**, 93). — Bildet ein flüssiges Oxim, dessen Hydrojodid bei 161° schmilzt (BAEYER, *B.* **27**, 1922).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_7H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 189—191° (BAEYER, *B.* **27**, 1922; WALLACH, *A.* **403**, 93).

3. ***1-Butyryl-cyclohexen-(1), Propyl-[cyclohexen-(1)-yl]-keton*** $C_{10}H_{16}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Cyclohexen mit Butyrylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 180° (DARZENS, ROST, *C. r.* **151**, 758). — Kp: 225—226°; Kp_7: 113—114°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_6H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 171° (D., R., *C. r.* **151**, 758).

4. ***1-Methyl-2-acetonyl-cyclohexen-(1 oder 2), [2-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-aceton*** $C_{10}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2 - CH_2}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 - CH}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Aufbewahren eines Gemisches von 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Aceton und Natriumäthylat-Lösung (WALLACH, *A.* **394**, 382). Aus dem Chlorid der 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2) und Methylmagnesiumjodid bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775). — Flüssigkeit von minze- und campherartigem Geruch. Kp: 212° (D., R.), 216—217° (W.). D^{19}: 0,936; n_D^{19}: 1,4778 (W.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 170° (D., R., *C. r.* **153**, 775), 173—174° (WALLACH, *A.* **394**, 383).

5. ***1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2), [3-Methyl-cyclohexen-(1)-yl]-aceton*** $C_{10}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH}{CH_2 - CH_2}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. a. No. 7). Rechtsdrehende Form. *B.* Entsteht neben rechtsdrehendem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(3) bei der Umsetzung von rechtsdrehendem [3-Methyl-cyclohexen-(1 und 6)-yl]-essigsäurenitril mit Methylmagnesiumjodid; man trennt durch Behandlung der Semicarbazone mit Äther, in dem das Semicarbazon des 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexens-(2) leichter löslich ist, und zerlegt die Semicarbazone durch Destillation mit Wasserdampf in oxalsaurer Lösung (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1665). — Kp_{24}: 106—108°. D_4^{15}: 0,9202. n_D: 1,4704. $[\alpha]_D$: +60,7° (in Aceton).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132—133° (H., F., *Soc.* **105**, 1666). $[\alpha]_D$: +57,8° (in Aceton). Löslich in Äther.

6. ***1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(3), [3-Methyl-cyclohexen-(6)-yl]-aceton*** $C_{10}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 - CH}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. a. No. 7). Rechtsdrehende Form. *B.* s. o. bei 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2). — Kp_{17}: 103—105°; D_4^{15}: 0,9197; n_D: 1,4687; $[\alpha]_D$: +82,8° (in Aceton; p = 1) (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1666).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (H., F., *Soc.* **105**, 1666). $[\alpha]_D$: +70,4° (in Aceton; p = 0,75). Schwer löslich in Äther.

7. ***1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2 oder 3), [3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-aceton*** $C_{10}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH}{CH_2 - CH_2}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 - CH}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder Gemische beider.

a) ***Rechtsdrehende Form*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Ist das „synthetische Pulegon" des *Hptw. (S. 86)* (WALLACH, *A.* **394**, 380). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium zu linksdrehendem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexan reduziert.

Ein vermutlich ebenfalls rechtsdrehendes 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2 oder 3) wurde von DARZENS, ROST (*C. r.* **153**, 774 Anm. 2, 775) durch Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)-chlorid mit Methylmagnesiumjodid bei —10° dargestellt. — Kp: 206—207°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 146°.

b) ***Inakt. Form*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Aceton bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (WALLACH, *A.* **394**, 381). — Kp: 214—217°. D^{21}: 0,918. n_D: 1,4704.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 150—151° (W., *A.* **394**, 381).

8. ***1-Methyl-3-propyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot CH_2}{CO - CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Butyraldehyd mit Acetessigester oder Acetondicarbonsäurediäthylester in Gegenwart von Diäthylamin und Kochen der Reaktionsprodukte (Butyliden-bis-acetessigester bezw. Butyliden-bis-[acetondicarbonsäurediäthylester]) mit 10%iger Kalilauge (MAZUREWITSCH, Ж. **43**, 984; *C.* **1911** II, 1922). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 242—244°; Kp_{27}: 128—129°. $D_4^{0,4}$: 0,9267. Unlöslich in Wasser. — Liefert in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat das Semicarbazon (S. 63), mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid das Semicarbazon des 1-Semicarbazino-1-methyl-3-propyl-cyclohexanons-(5) (?) (Syst. No. 2079) (M., Ж. **45**, 1930, 1933; *C.* **1914** I, 1653).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 150—153° (M., Ж. 45, 1930; C. 1914 I, 1653).

9. ***1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2-CH\cdot CH_3\\ \quad >CO\\ CH_2-CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\end{matrix}$ [1]. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901). — Riecht pfefferminzähnlich. Kp_{14}: 96—97° (korr.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(2) (S. 29), bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(2) (C., *C. r.* **159**, 76).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_5):N\cdot OH$. Mikroskopische Krystalle. Riecht nach wilder Minze. F: 49° (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901).

10. ***1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(4)*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CO\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und von Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1902). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 105—106° (korr.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(4), bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(4) (C., *C. r.* **159**, 76).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_5):N\cdot OH$. Mohnartig riechende Nadeln. F: 97—98° (C., *C. r.* **158**, 1902).

11. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-4-propyl-cyclohexens-(3) durch Abspaltung von HCl und Erwärmen des entstandenen öligen Oxims mit Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 213). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 95—98°; Kp: 220° bis 223° unter Dunkelfärbung. D^{20}: 0,9225. n_D: 1,4732.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_6(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 153—154° (W., *A.* **414**, 214).

12. ***1-Methyl-4-propionyl-cyclohexen-(3), Äthyl-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl]-keton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}>C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 73)*. Vgl. dazu WALLACH, *A.* **414**, 216.

13. ***1-Methyl-4-acetonyl-cyclohexen-(3), [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl]-aceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Aceton bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (WALLACH, *A.* **394**, 378). — Etwas anisartig riechende Flüssigkeit. Kp: 216—217°. D^{21}: 0,916. n_D^{21}: 1,4672. — Gibt ein flüssiges Oxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 122—123° (W., *A.* **394**, 379).

14. ***1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Vgl. auch Nr. 15.

a) ***Optisch aktives 1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (vgl. 1-Methyl-4-[propen-(4^2)-yl]-cyclohexanon-(3), *S. 74*). *B.* Aus 4-Methyl-1-allyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester [Ausgangsmaterial: rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 365). — Kp: 211—214°. — Gibt ein bei 59—62° schmelzendes Oxim (AUGSPURGER, Diss. [Göttingen 1914], S. 34).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 74)*. F: 147° bis 149° (K., N., T., *J. pr.* [2] **90**, 365).

b) ***Inaktives 1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natrium und Diäthyloxalat und mit Natrium und Allyljodid und Abspaltung der Äthoxalylgruppe aus dem Reaktionsprodukt (WALLACH, *A.* **414**, 219). — Riecht durchdringend isonitrilähnlich.

[1]) Zur Konstitution vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_5):N \cdot OH$. F: 99—100° (unscharf) (W., *A.* **414**, 219).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 125—128° (W., *A.* **414**, 219).

15. ***1-Methyl-2 (oder 4)-allyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH(CH_3)\\CH_2 \text{———} CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ oder $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ oder Gemisch beider. Vgl. Nr. 14 und *Hptw., S. 74,* No. 4[1]). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1902). — Flüssigkeit von starkem, nicht besonders angenehmem Minzegeruch. Kp_{17}: 100° bis 103° (korr.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_8(C_3H_5):N \cdot OH$. Mohnartig riechende Nadeln. Schmilzt unscharf bei 80—86° (C., *C. r.* **158**, 1902).

16. ***1-Methyl-2-isopropyl-cyclohexen-(1)-on-(3), o-Menthen-(1)-on-(3),*** 1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(3) $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{——} CO\\CH_2 \cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 74).* Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, *B.* **45**, 2700. — *B.* Aus 2-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1) durch Destillation oder durch Kochen mit verd. Essigsäure (D., *B.* **45**, 2700, 2704; vgl. CALLENBACH, *B.* **30**, 644). — Kp_{760}: 217—219° (korr.) (D.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isobuttersäure und γ-Acetyl-buttersäure (D.). Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium 1-Methyl-2-isopropyl-cyclohexanon-(3) (KÖTZ, ANGER, *B.* **44**, 466; K., BLENDERMANN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, *A.* **400**, 85).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(C_3H_7):N \cdot OH$ *(S. 74).* F: 105—106° (CALLENBACH, Dissertation [Leipzig 1896], S. 26), 104° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2705), 90—91° (KÖTZ, ANGER, *B.* **44**, 466). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer in Wasser (D.). Mit Wasserdampf ziemlich flüchtig (D.). — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. F: 135° (D.), 135—136° (K., A.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_6(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 167—168° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2706). Ziemlich löslich in Äther.

Nach KÖTZ, ANGER (*B.* **44**, 466) existiert das Semicarbazon in zwei bei 138° und 152° schmelzenden Formen (vgl. indessen D.).

17. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5), m-Menthen-(6)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = HC<\begin{smallmatrix}CO \text{——} CH_2\\C(CH_3) \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 74).* D^{15}: 0,9390; n_D^{15}: 1,4890 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 127). D^{21}: 0,9340; n_D^{21}: 1,4865 (WALLACH, *A.* **397**, 210). — Polymerisiert sich beim Sieden (W.). Liefert in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumacetat und 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid das Semicarbazon (s. u.), mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid das Semicarbazon des 1-Semicarbazino-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexanons-(5)(?) (Syst. No. 2079) (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1931, 1934; *C.* **1914** I, 1653).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_6(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(vgl. S. 74).* — Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (W., *A.* **397**, 209); zersetzt sich bei 164—167° (M., Ж. **45**, 1931; *C.* **1914** I, 1653).

18. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-on-(3), p-Menthen-(1)-on-(3), Piperiton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH \text{——} CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 74).* *V.* Schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(1)-on-(3)[2]) wurde aus dem äther. Öl von Cymbopogon sennaarensis Chiov. (ROBERTS, *Soc.* **107**, 1466) und aus japanischem Pfefferminzöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** II, 1756) isoliert. Linksdrehendes p-Menthen-(1)-on-(3)[3]) findet sich in verschiedenen Eucalyptus-Ölen (BAKER, SMITH, zit. von SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1912**, 60;

---

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 8 Anm. 2.

[2]) **Aus nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten (SIMONSEN, *Soc.* 119, 1644; READ, SMITH, *Soc.* 121, 1863; 123, 2267; READ, ROBERTSON, *Soc.* 1926, 2216) geht hervor, daß diese Präparate fast vollständig racemisiert waren; an einem p-Menthen-(1)-on-(3) aus dem äther. Öl von Andropogon Iwarancusa stellten READ, ROBERTSON** $[\alpha]_D^{17}$: + 62,50° **fest.**

[3]) **Über Konstitution und optisches Verhalten des p-Menthen-(1)-ons-(3) aus Eucalyptusölen vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] SMITH, PENFOLD, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* 54 [1920], 40; READ, SMITH, *Soc.* 119, 779; 121, 581; 123, 2267; READ, SMITH, BENTIVOGLIO, *Soc.* 121, 584.**

Okt. **1913**, 52; vgl. *Gildem.-Hoffm.* 3. Aufl. Bd. I, S. 581). — Kp: 235—237°; D^{15}: 0,9387 (Ro.). Kp_{752}: 235—237°; D_{15}^{15}: 0,9382; D_{15}^{20}: 0,9343; n_D^{20}: 1,4844 (SCH. & Co., *C.* **1910** II, 1756). Über Löslichkeit in Wasser vgl. SCHWALB, *Ar. Pth.* **70**, **90**. Oberflächenspannung von wäßr. Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 218. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung α-Oxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure, α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure und α-Isopropyl-glutarsäure (SCH. & Co., *C.* **1910** II, 1756), bei der Oxydation mit neutraler $KMnO_4$-Lösung α-Oxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure, etwas Diosphenol und geringe Mengen einer bei 126—127° schmelzenden Säure (Ro.); bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton bei 0° und Destillation des Reaktionsprodukts mit Schwefelsäure entsteht Diosphenol (WALLACH, *A.* **437**, 158). Liefert beim Kochen mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung Thymol (SCH. & Co.). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium dl-Isomenthon (W., *A.* **397**, 217; READ, COOK, *Soc.* **127**, 2782). Gibt mit Brom in Eisessig 1.2-Dibrom-p-menthanon-(3) (W., *A.* **414**, 287; vgl. SCH. & Co.). Liefert mit salpetriger Säure eine Bisnitrosoverbindung $C_{20}H_{30}O_4N_2$ (Krystalle; F: 96—97° [Zers.]; unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Chloroform) (Ro.). Geht beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 180—190° in p-Cymol über (SCH. & Co.). Liefert bei Behandlung mit PCl_5 in Petroläther und nachfolgender Destillation im Vakuum 3-Chlor-p-menthadien-(1.3) (SCH. & Co.). Gibt mit Hydroxylamin das Oxim (s. u.) und das Oxim des 1-Hydroxylamino-p-menthanons-(3) (Syst. No. 1938) (SCH. & Co.). — Physiologisches Verhalten: GEINITZ, vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April **1911**, 197.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_6(C_3H_7):N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107—109° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** II, 1756).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_6(C_3H_7):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 74)*. Existiert in zwei Modifikationen mit den Schmelzpunkten 224—226° und 171—172°; die höherschmelzende Modifikation ist in Alkohol schwer löslich (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** II, 1756).

19. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthen-(1)-on-(6), Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehendes p-Menthen-(1)-on-(6), d-Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_6O\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 75)*. *B.* Durch Reduktion von d-Carvon mit 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **153**, 70). Aus aktivem 1-Brom-p-menthanon-(2) durch Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig (WALLACH, *A.* **414**, 352). — Kp: 227—228°; D_4^{18}: 0,937; n_D^{18}: 1,4817; $[\alpha]_{578}$: +59,8°; $[\alpha]_{436}$: +141° (V.). Oberflächenspannung von wäßr. Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 217. — Nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium leichter Wasserstoff auf als Dihydrocarvon (W., *A.* **403**, 77). — Hämolytische Wirkung: I., *Ar. Pth.* **75**, 221.

Oxim, d-Carvotanacetonoxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_6(C_3H_7):N\cdot OH$ *(S. 75)*. *B.* Durch Reduktion von d-Carvoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **403**, 82). — Krystallisiert aus Ligroin in monoklinen, aus Methanol in rasch verwitternden rhombischen Krystallen (W., *A.* **403**, 84). F: 75° (VAVON, *C. r.* **153**, 70). Bildet mit d-Carvoxim monokline Mischkrystalle (W., *A.* **403**, 83). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvoxim (W., *A.* **403**, 76).

Rechtsdrehendes 8-Chlor-p-menthen-(1)-on-(6), Hydrochlor-d-carvon, [d-Carvon]-hydrochlorid $C_{10}H_{15}OCl = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot CCl(CH_3)_2$ *(S. 75)*. *B.* Zur Bildung aus d-Carvon und Chlorwasserstoff vgl. A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 19.

Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_3Cl = CH_3\cdot C_6H_6(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CCl(CH_3)_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 157—158° (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 20). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aceton.

b) ***Linksdrehendes p-Menthen-(1)-on-(6), l-Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_6O\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 76)*. *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure oder wäßr. Oxalsäure-Lösung auf das Oxim des Oxycarvomenthons (Syst. No. 739; erstes Ausgangsmaterial d-Limonen) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 621).

Oxim, l-Carvotanacetonoxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_6(C_3H_7):N\cdot OH$ *(S. 76)*. *B.* Aus dem Oxim des 1-Isonitramino-p-menthanons-(2) (Syst. No. 2221) beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 620). — F: 76°.

Hydrochlor-l-carvoxim, [l-Carvoxim]-hydrochlorid $C_{10}H_{16}ONCl = CH_3\cdot C_6H_6(:N\cdot OH)\cdot CCl(CH_3)_2$ *(S. 76)*. Geht beim Erhitzen mit Methanol in Hydrochlor-dl-carvoxim über (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 522).

c) ***Inaktives p-Menthen-(1)-on-(6), dl-Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_6O\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 77)*. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des inakt. Carvomenthens durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessig und Hydrolyse des entstandenen Oxims

(WALLACH, *A.* **381**, 59). Aus inakt. 1-Brom-p-menthanon-(2) durch Erwärmen mit Natriumacetat und Eisessig (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 26; W., *A.* **414**, 352). Durch Erhitzen von p-Menthanol-(1)-on-(2) mit wasserfreier Oxalsäure auf 110—120° (K., ST.). — Kp: 228—230° (K., ST.).

Hydrochlor-dl-carvoxim, dl-Carvoximhydrochlorid $C_{10}H_{16}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_8(:N \cdot OH) \cdot CCl(CH_3)_2$ *(S. 77)*. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochlor-l-carvoxim mit Methanol (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 522). — F: 126°.

20. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(2), p-Menthen-(3)-on-(2), Carvenon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO — CH}{>}C \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Linksdrehendes Carvenon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_6O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure bei Siedetemperatur oder von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf in Alkohol gelöstes d-Caronhydrazon (KISHNER, Ж. **43**, 1557; *C.* **1912** I, 1713). — Kp_{760}: 232—234°. D_0^{20}: 0,9290. n_D: 1,4805. $[\alpha]_D$: —2,08°. — Gibt ein bei 200—201° schmelzendes Semicarbazon, dessen 1%ige alkoh. Lösung keine Drehung aufweist.

b) ***Inaktives Carvenon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_6O \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 78)*. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem Dihydrocarvon mit konz. Salzsäure auf 120—130° (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 21). Beim Behandeln von linksdrehendem Dihydrocarvon mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Lauge (KISHNER, Ж. **43**, 954; *C.* **1911** II, 1925). Entsteht anscheinend bei der Hydrolyse der Thujonhydratglucuronsäure (s. S. 74 bei β-Thujon) mit verd. Schwefelsäure (HÄMÄLÄINEN, *C.* **1912** II, 854). — Kp_{762}: 235,5—236° (CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, REA, *Soc.* **99**, 1265); Kp_{750}: 233,5—234,5° (K.); Kp: 232—233°; Kp_{19}: 117—117,5° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 129; **84**, 19). $D_4^{15,4}$: 0,9302; $D_4^{16,7}$: 0,9300; D_4^{20}: 0,9266 (AU., EI.); D_0^{20}: 0,9263 (K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1407 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* **17**, 791). $n_\alpha^{16,2}$: 1,4810; $n_D^{16,2}$: 1,4846; $n_\beta^{16,2}$: 1,4936; $n_\gamma^{16,2}$: 1,5018 (AU., EI., *J. pr.* [2] **84**, 19); n_α^{20}: 1,4790; n_D^{20}: 1,4825; n_β^{20}: 1,4916; n_γ^{20}: 1,4997 (AU., EI., *J. pr.* [2] **82**, 130); n_D: 1,4828 (K.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CR., ST., WR., R., *Soc.* **99**, 1265. Oberflächenspannung von wäßr. Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 217. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton bei 0° und Destillation des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure p-Menthen-(3)-ol-(3)-on-(2) (?) (s. bei Diosphenol, Syst. No. 667) (WALLACH, *A.* **437**, 159). Zur Überführung des öligen Dibromids in Carvacrol vgl. W., *A.* **414**, 282. Liefert bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat und Destillation des Reaktionsproduktes mit Ätzkali inaktives p-Menthen-(3) (K., Ж. **43**, 954; *C.* **1911** II, 1925). — Hämolytische Wirkung: I., *Ar. Pth.* **75**, 221.

S. 79, Z. 14 v. o. statt „B. **28**, *1960" lies „A.* **277**, *124".*

21. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5), p-Menthen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CO}_{CH_2 \cdot CH}{>}C \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Aktives p-Menthen-(3)-on-(5) von Tschugajew*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_6O \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 80)*. $[\alpha]_D^{20}$: —78,04°; Rotationsdispersion: TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium ein linksdrehendes Gemisch von d-Isomenthon und l-Menthon (WALLACH, *A.* **397**, 213; vgl. READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2212; R., R., COOK, *Soc.* **1927**, 1278). Vereinigt sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu 2.6-Dibenzal-p-menthen-(3)-on-(5) vom Schmelzpunkt 140—141° (W.).

b) ***Inaktives bezw. stark racemisiertes p-Menthen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_6O \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 80)*. *B.* Aus 4-Chlor-p-menthanon-(3) oder 4-Brom-p-menthanon-(3) (S. 37) durch Erwärmen mit Natriumacetat und Eisessig (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 23). Aus p-Menthanol-(4)-on-(3) durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110—120° (K., ST., *A.* **379**, 24). Zur Bildung des Oxims aus dem Nitrosochlorid des inaktiven p-Menthens-(3) vgl. WALLACH, *A.* **397**, 213. — Kp: 212—213°; D^{20}: 0,9156; n_D^{20}: 1,4726 (W.). Kp: 213—214° (K., ST.). — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther 5-Chlor-p-menthanon-(3) (K., ST.). Kondensiert sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu 2.6-Dibenzal-p-menthen-(3)-on-(5) vom Schmelzpunkt 129—130° (W., *A.* **305**, 273; **397**, 214; K., ST.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(C_3H_7):N \cdot OH$ *(S. 80)*. F: 66° (WALLACH, *A.* **397**, 213), 66—67° (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 24).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_6(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 80)*. F: 142—143° (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 23).

c) Ein ***p-Menthen-(3)-on-(5)(?)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_6O \cdot CH(CH_3)_2$ ***von unbekanntem optischem Verhalten*** erhielt HÄMÄLÄINEN (*C.* **1912** II, 854) aus der nach Verfütterung von l-Menthon an Kaninchen im Harn auftretenden Glucuronsäure durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure. — Kp: 212—215°. D^{20}: 0,9222.

22. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanon-(3), p-Menthen-(4⁽⁸⁾)-on-(3), Pulegon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 - CO}{>}C{:}C(CH_3)_2$ *(S. 81).* Rechtsdrehende Form, d-Pulegon. *V.* Im äther. Öl von Mentha silvestris L. (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** I, 1720). Pulegon-Gehalt einiger äther. Öle: SCH. & Co., *C.* **1911** II, 1802; ROURE-BERTRAND FILS, *C.* **1913** I, 707; PIGULEWSKI, NIKITINA, Ж. **51**, 74; *C.* **1923** IV, 462. — *B.* Pulegon von unbekanntem optischem Verhalten entsteht bei der Einw. von Alkali auf 8-Isonitramino-p-menthanon-(3) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 622). — Kp_{760}: ca. 224°; Kp_{100}: 151,3°; Kp_{20}: 109,2°; Kp_{10}: 94,2° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 259, 297). Kp_{21}: 111,4—111,8° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 138). $D_4^{18,2}$: 0,9371 (AU., EI.); D_4^{20}: 0,9359 (SAIZEW, Ж. **45**, 1574; *C.* **1914** I, 783); D_{21}^{21}: 0,9350 (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 388). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1411,6 kcal/Mol (ROTH in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikal-chem. Tabellen 5. Aufl., Bd. II [Berlin 1923], S. 1599). $n_\alpha^{18,2}$: 1,4833; $n_D^{18,2}$: 1,4871; $n_\beta^{18,2}$: 1,4962; $n_\gamma^{18,2}$: 1,5044 (AU., EI.); n_D: 1,4863 (SE., F.). $[\alpha]_D^{20}$: +23,75° (unverd.) (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472), +27,88° (unverd.) (SAI.), +25,58° (in Benzol; p = 10) (RUPE, *A.* **409**, 354); Rotationsdispersion von unverd. Pulegon : TSCH.; von in Benzol gelöstem Pulegon: R. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, REA, *Soc.* **99**, 1265. Löslichkeit von Pulegon in wäßr. Lösungen von Natriumphenolat und Natriumsalicylat: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 128, 136. Einfluß auf das optische Verhalten krystallinisch-flüssiger Substanzen: VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* **85**, 700.

Pulegon liefert bei der Ozonisierung in Chloroform ein Gemisch von Ozonid und Ozonidperoxyd, das sich beim Aufbewahren oder beim Eindampfen der Lösung mit Wasser unter Bildung von d-β-Methyl-adipinsäure zersetzt (C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 444, 449; H., NERESHEIMER, *C.* **1916** II, 991). Gibt bei der Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser Aceton, Ameisensäure, d-β-Methyl-adipinsäure und eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_3$ (S. 68) (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **24** I, 1065; *G.* **47** I, 150). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung p-Menthanon-(3)[1]) und Menthol, in alkal. Lösung p-Menthanon-(3)[1]), Dipulegon (S. 68) und geringe Mengen einer bei 148° schmelzenden Substanz (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 378, No. 2) (LAW, *Soc.* **101**, 1028, 1548). Pulegon gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin in Alkohol „Pulegomenthol" (wahrscheinlich unreines d-Neomenthol, Ergw. Bd. VI, S. 29) (VAVON, *C. r.* **155**, 287; vgl. SKITA, *B.* **48**, 1496), in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol p-Menthanon-(3)[1]) und etwas Menthol (SK., RITTER, *B.* **43**, 3394). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 240° p-Menthan, etwas Cymol(?) und ein Gemisch von viel Menthon und wenig Menthol (SK., R., *B.* **44**, 673); bei 350—360° entstehen Thymol und Kresole (SABATIER, GAUDION, *C. r.* **168**, 671). Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von NiO bei 220—240° und 100—110 Atm. p-Menthanon-(3)[1]), bei 280° und 120 Atm. p-Menthan (IPATJEW, BALATSCHINSKY, Ж. **43**, 1757; *B.* **44**, 3463). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Pulegol (Ergw. Bd. VI, S. 42), d-Isomenthol(?) (Ergw. Bd. VI, S. 29) und wenig l-Menthol (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 190, 236; vgl. TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 914; SKWORZOW, *J. pr.* [2] **84**, 424); reduziert man Pulegon durch Zusatz von Natrium zu einer mit Wasser unterschichteten äther. Lösung, so entsteht l-Menthol als Hauptprodukt (H. MÜLLER, D. R.-P. 376474; *C.* **1923** IV, 1008; *Frdl.* **14**, 1439). Wärmetönung bei der Addition von Brom in CCl_4: LUGININ, *C. r.* **150**, 917; bei der Addition von HBr in Xylol: L., G. DUPONT, *C. r.* **150**, 1348. Über Anlagerung von $NaHSO_3$ an Pulegon vgl. J. DUPONT, LABAUNE, *C.* **1913** II, 262. Pulegon gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol die Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\, HN\cdot N{:}C{-}CH_2{-}CH\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C{-\!-\!-}CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 3468) (KISHNER, SAWADOWSKI, Ж. **43**, 1134, *C.* **1912** I, 1456; K., Ж. **44**, 167; *C.* **1912** I, 2025; vgl. SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 388). Gibt bei der Einw. von Salicylaldehyd und alkoh. Natronlauge Disalicylal-aceton (BORSCHE, GEYER, *A.* **393**, 41). Pulegon gibt bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid in Äther bei 0° Methylpulegol (Ergw. Bd. VI, S. 55) (RUPE, SCHOBEL, ABEGG, *B.* **45**, 1536); kühlt man bei der Umsetzung nicht und behandelt das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid oder mit Oxalsäure, so erhält man Methylpulegen (Ergw. Bd. V, S. 89) (R., SCH., A., *B.* **45**, 1530, 1538; vgl. GRIGNARD,

[1]) Siehe S. 36 Anm.

C. **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 483; R., EMMERICH, *B.* **41**, 1752); als Nebenprodukt der Reaktion tritt 1-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexanon-(3) oder 1.4-Dimethyl-1-isopropyl-cyclohexanon-(2) (S. 40) auf (R., SCH., A.). Die Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid führt zu Äthylpulegol (SAIZEW, Ж. **45**, 1574; *C.* **1914** I, 783), die Umsetzung mit Allylmagnesiumbromid zu Allylpulegol (JAWORSKI, Ж. **40**, 1747; *B.* **42**, 438; v. FERSEN, Ж. **42**, 681; *C.* **1910** II, 1535). — Bestimmung in äther. Ölen durch Umsetzung mit überschüssigem Hydroxylamin und Rücktitration: NELSON, *C.* **1911** II, 913.

Dipulegon, Pulegopinakon $C_{20}H_{34}O_2$ *(S. 83)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Pulegon in alkal. Lösung, neben anderen Verbindungen (LAW, *Soc.* **101**, 1029). — Krystalle (aus Alkohol): F: 119°.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Bei der Belichtung von Pulegon bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **24** I, 1065; *G.* **47** I, 150). — Prismen (aus Benzol). F: 183,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Unlöslich in Alkalicarbonaten, leicht löslich in Alkalien. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Aceton und β-Methylglutarsäure. — Das Oxim $C_{10}H_{15}O_3N$ schmilzt bei 116°.

Pulegonoxim (?) $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$(?). *B.* Bei längerer Einw. von Chlorwasserstoff auf eine äther. Lösung von Pulegonhydroxylamin (Syst. No. 1938) (FRANCESCONI, SANNA, *G.* **45** I, 38). — Prismatische Krystalle. F: 141°.

23. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanon-(2), p-Menthen-(8(9))-on-(2), Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Linksdrehendes Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8O\cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 83)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von d-Carvon in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Kupferkathoden (LAW, *Soc.* **101**, 1549) und von d-Carvoxim in wäßrig-alkoholischer Natronlauge an Bleikathoden (RUPE, LÖFFL, *B.* **47**, 2151). Bei der Reduktion von linksdrehendem Azidodihydrocarvon mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2067). — Kp_{35}: 112—114° (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 386); Kp_{14}: 105—106° (R., L.). D_{4}^{21}: 0,9275 (SE., F.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1414 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* **17**, 791), 1412 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 245; *C.* **1913** I, 2026; vgl. SWIETOWSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1098). n_D: 1,4716 (SE., F.). $[\alpha]_D$: —18,36° (KISHNER, Ж. **43**, 951; *C.* **1911** II, 1922); $[\alpha]_D^{20}$: —18,28°; Rotationsdispersion: TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, REA, *Soc.* **99**, 1265. Oberflächenspannung von wäßr. Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 216. — Die Umlagerung in inaktives Carvenon *(vgl. Hptw., S. 84)* erfolgt auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 21) oder bei Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Lauge (K.). Dihydrocarvon wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium schwerer reduziert als Carvotanaceton (WALLACH, *A.* **403**, 77). Liefert in Eisessig-Bromwasserstoff mit 2 Atomen Brom 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (W., SCHRADER, *A.* **279**, 389), mit 4 Atomen Brom 1.3.8-Tribrom-p-menthanon-(2) (W., *A.* **286**, 127; vgl. CUSMANO, *R. A. L.* [5] **24** II, 521; *G.* **46** I, 283) und ein flüssiges Produkt, das bei der Behandlung mit Natronlauge α.β-Dioxy-citronellsäure und eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ (s. u.) liefert (C.). Liefert bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat eine Verbindung, die beim Erhitzen mit Ätzkali (KISHNER, Ж. **43**, 951; *C.* **1911** II, 1922) oder mit Natriumäthylat (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 386) in p-Menthen-(8(9)) übergeht. Gibt mit Cyanessigester in Gegenwart von alkoh. Ammoniak geringe Mengen des Imids der 2-Methyl-5-isopropenyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1) $CH_2:C(CH_3)\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3}{CH_2\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}}{>}NH}}$ (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 696). Reagiert nicht mit Cyanacetamid (KON, TH.). — Hämolytische Wirkung: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 221.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ (wahrscheinlich ein Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol). *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf das bei der Umsetzung von Dihydrocarvon mit 4 Atomen Brom in Eisessig-Bromwasserstoff entstehende flüssige Nebenprodukt (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **24** II, 525; *G.* **46** I, 287). — Phenolartig riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkalien; wird aus der Lösung durch CO_2 wieder ausgeschieden. — Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Färbung.

Linksdrehendes Dihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_5):N\cdot OH$ *(S. 84)*. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium linksdrehendes Tetrahydrocarvoxim (WALLACH, *A.* **403**, 76).

Linksdrehendes 1-Azido-p-menthen-(8(9))-on-(2), linksdrehendes Azidodihydrocarvon $C_{10}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot(N_3)C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus l-Limonen-nitrosoazid (s. u.) durch Erwärmen mit konz. Oxalsäurelösung (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2066). — $Kp_{0,5}$: 93—94°. D^{20}: 1,0472. $[\alpha]_D^{20}$: —92,47° (unverdünnt), —94,22° (in Chloroform; c = 4). — Gibt mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther linksdrehendes Dihydrocarvon, mit Hydroxylamin l-Limonen-nitrosoazid.

Oxim, l-Limonen-nitrosoazid $C_{10}H_{16}ON_4 = C_{10}H_{15}(N_3):N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Natriumazid in verd. Alkohol auf die Nitrosochloride des l-Limonens (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2066). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 52—53°. Schwach linksdrehend.

Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_6 = C_{10}H_{15}(N_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 220° (Zers.) (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2066).

b) ***Rechtsdrehendes Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8O\cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 85)*. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehendem Azidodihydrocarvon (s. u.) mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2065).

Rechtsdrehendes 1-Azido-p-menthen-(8(9))-on-(2), rechtsdrehendes Azidodihydrocarvon $C_{10}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot(N_3)C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man kocht d-Limonen-nitrosoazid (s. u.) mit konz. Oxalsäurelösung (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2065). — $Kp_{0,5}$: 93°. D^{20}: 1,0487. $[\alpha]_D$: +88,49° (unverd.), +94,4° (in Chloroform; c = 4). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther rechtsdrehendes Dihydrocarvon und eine bei 110—112° schmelzende basische Verbindung. Liefert mit Hydroxylamin d-Limonen-nitrosoazid.

Oxim, d-Limonen-nitrosoazid $C_{10}H_{16}ON_4 = C_{10}H_{15}(N_3):N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Natriumazid in verd. Alkohol auf die Nitrosochloride des d-Limonens (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2064). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 52—53°. $[\alpha]_D$: +6,5° (in Chloroform; c = 1,2). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Hydrolyse mit wäßr. Oxalsäurelösung rechtsdrehendes Azidodihydrocarvon. Liefert mit alkoh. Alkalilauge l-Carvoxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_6 = C_{10}H_{15}(N_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 220° (Zers.) (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2065). Leicht löslich außer in kaltem Ligroin.

c) ***Inaktives Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_8O\cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 85)*. *B.* Bei der Reduktion von inakt. Azidodihydrocarvon (s. u.) mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2063).

Inakt. Dihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_8(C_3H_5):N\cdot OH$ *(S. 85)*. F: 112—113° (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2063).

Inakt. 1-Azido-p-menthen-(8(9))-on-(2), inakt. Azidodihydrocarvon $C_{10}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot(N_3)C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Dipentennitrosoazid durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2063). — Pfefferminzartig riechendes Öl. $Kp_{0,4}$: 81°. D^{20}: 1,0409. — Färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther inakt. Dihydrocarvon. Wird durch konz. Schwefelsäure unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Liefert mit Hydroxylamin Dipentennitrosoazid.

Oxim, Dipentennitrosoazid $C_{10}H_{16}ON_4 = C_{10}H_{15}(N_3):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosat oder den Nitrosochloriden des Dipentens durch Umsetzung mit Natriumazid in verd. Alkohol (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2062). — Tafeln (aus Methanol). F: 72—73°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in wäßr. Alkalien. Mit Wasserdampf flüchtig. Gibt bei der Einw. von Mineralsäuren Carvacrol, bei der Einw. von Oxalsäure inakt. Azidodihydrocarvon. Liefert mit alkoh. Alkalilauge dl-Carvoxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_6 = C_{10}H_{15}(N_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 132—133° (F., VAN G., *Soc.* **99**, 2063). Leicht löslich außer in Ligroin.

24. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanon-(3), p-Menthen-(8(9))-on-(3), Isopulegon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 85)*. Verbrennungswärme eines nicht näher definierten Isopulegons bei konstantem Volumen: 1416 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* **17**, 791).

25. ***Derivat eines p-Menthenons*** $C_{10}H_{16}O$ ***von unbekannter Konstitution.***

Brom-p-menthenon $C_{10}H_{15}OBr$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **414**, 289, 290. — *B.* Aus 1.2-Dibrom-p-menthanon-(3) beim Schütteln mit $2^0/_0$iger Kalilauge (W., *A.* **414**,

288). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 42—43°. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation im Vakuum. Mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. — Liefert beim Erwärmen für sich oder mit Natriummethylat Thymol. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung Oxalsäure und eine Oxocarbonsäure $C_{10}H_{14}O_3$ (s. u.). Liefert mit Brom in alkoholhaltigem Äther eine bei 76° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{14}OBr_2$(?).

Oxocarbonsäure $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* s. o. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106° (W., *A.* **414**, 291). — $AgC_{10}H_{13}O_3$. — Das Semicarbazon $C_{11}H_{17}O_3N_3$ schmilzt bei 225°.

26. ***Keton $C_{10}H_{16}O$ von unbekannter Konstitution*** („Synthetisches Pulegon") *(S. 86)*. Ist als rechtsdrehendes 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2 oder 3) (S. 62) erkannt worden (WALLACH, *A.* **394**, 380).

27. ***1.1-Dimethyl-3-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CO——CH\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot C_2H_5$ *(S. 86)*. *B.* Beim Kochen von 5-Äthoxy-1.1-dimethyl-3-[α-cyan-äthyliden]-cyclohexen-(4) mit konz. Salzsäure (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 534). — Kp_{25}: 119,5°.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_5(C_2H_5){:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 43—45° (C., G., *Soc.* **97**, 534). Kp_{28}: 153°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

28. ***1.1-Dimethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH\end{smallmatrix}>C\cdot C_2H_5$.

1^11^1-Dichlor-1.1-dimethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) $C_{10}H_{14}OCl_2$ = $\begin{smallmatrix}CHCl_2\\CH_3\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO—CH\end{smallmatrix}>C\cdot C_2H_5$ *(S. 87)*. Liefert mit alkoh. Kalilauge 5-Methyl-2-äthyl-cyclohexadien-(1.5)-carbonsäure-(1) und wenig 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(1.3) (AUWERS, v. D. HEYDEN, *B.* **42**, 2417; v. AUWERS, HINTERSEBER, *B.* **48**, 1374).

29. ***1.1.3-Trimethyl-2-formyl-cyclohexen-(2), 2.2.6-Trimethyl-Δ^6-tetrahydro-benzaldehyd, β-Cyclocitral*** $C_{10}H_{16}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C\cdot CHO$ *(S. 87)*. *B.* {Man kondensiert Citral mit Anilin .... (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 123747; *C.* **1901** II, 716}; NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **92**, 120). — Kp_{20}: 112—114°; $D_4^{15,3}$: 0,9566; $n_\alpha^{15,3}$: 1,4934; $n_D^{15,3}$: 1,4971; $n_\beta^{15,3}$: 1,5069; $n_\gamma^{15,3}$: 1,5158 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 17). — {Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff .... (SKITA, *B.* **42**, 1635}; SK., PAAL, D. R. P. 230724; *C.* **1911** I, 522; *Frdl.* **10**, 95). Einw. von gärender Hefe auf ein Gemisch von α- und β-Cyclocitral: N., K., *Bio. Z.* **92**, 119.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH{:}N\cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther). F: 84° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 125). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 87)*. F: 167° (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **92**, 122).

Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat auf β-Cyclocitral erhielt ALESSANDRI (*R. A. L.* [5] **19** II, 126) ein Semicarbazon vom Zersetzungspunkt 209°; nach TIEMANN (*B.* **33**, 3722) entstehen dabei nebeneinander das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 167° und eine Verbindung $C_{11}H_{21}O_2N_3$, die sich bei ca. 250° zersetzt.

Thiosemicarbazon $C_{11}H_{19}N_3S = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Zugehörigkeit zu β-Cyclocitral nicht bewiesen; das Präparat entstand durch Einw. von Thiosemicarbazid auf ein Gemisch von α- und β-Cyclocitral. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 200—201° (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **92**, 122).

30. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclohexen-(2)-on-(6)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CH_3)\\C(CH_3)=CH\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Man kocht 4.5-Dimethyl-hexen-(3)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester mit Natrium in Xylol, setzt Methyljodid zu, erwärmt auf dem Wasserbade und verseift den destillierbaren Anteil des Reaktionsproduktes mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (RUZICKA, *Helv.* **2**, 160). — Kp_{12}: 90°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_4C_6H_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197° (R., *Helv.* **2**, 160).

31. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CO——C(CH_3)\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-hepten-(3)-dicarbonsäure-(2.6) durch

Kochen mit Acetanhydrid und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 280° (RUZICKA, *Helv.* **2**, 160). — Kp_{13}: 80—85°. — Reagiert sehr langsam mit Semicarbazid.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_4C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 178—179° (R., *Helv.* **2**, 160).

32. ***3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(1), Methyl-[3-isopropyl-cyclopenten-(1)-yl]-keton*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot HC<\begin{matrix}CH:C\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$.

a) ***Aktives 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(1), Isocampher, Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 90)*. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **392**, 69; RIMINI, *C.* **1914** I, 1654. — *B.* Zur Bildung aus Camphernitrimin oder Fenchonnitrimin vgl. W., *A.* **379**, 217. — Der Geruch erinnert an Pinocarvon. Kp: 216°; D^{20}: 0,9260; n_D^{20}: 1,4758 (W., *A.* **379**, 221). — Verändert sich leicht bei der Destillation oder beim Trocknen über Pottasche (W., *A.* **379**, 221). Die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 42, 517; R., *R. A. L.* [5] **9** I, 161) entstehende α-Isopropyl-glutarsäure ist opt.-inakt. (W., *A.* **379**, 220). RIMINI (*C.* **1914** I, 1654) erhielt bei der Oxydation (unter nicht näher angegebenen Bedingungen) Aceton, Bernsteinsäure und α-Oxo-glutarsäure. Isocampher gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan (W., *A.* **392**, 71; R., *C.* **1914** I, 1654). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther oder mit Natrium und Alkohol 1-[α-Oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan (W., *A.* **379**, 223; **392**, 73). Liefert mit H_2S ein öliges Additionsprodukt (W., *A.* **379**, 223).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 90)*. Krystalle (aus Methanol). F: 105° (WALLACH, *A.* **379**, 219). Ist in methylalkoholischer Lösung linksdrehend. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan und 1-[α-Amino-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan (isoliert als 1-[α-Ureido-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan) (W., *A.* **392**, 74; vgl. SPICA, *G.* **31** II, 287).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 90)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (WALLACH, *A.* **379**, 219). — Verharzt teilweise bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure.

b) ***Inaktives 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(1)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 3-Isopropyl-1-äthyliden-cyclopentans durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessig und Zerlegung des entstandenen Oxims mit Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **384**, 207). — Gelbliches Öl. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_6\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 182—184° (W., *A.* **384**, 207).

33. ***3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentan und 3-Isopropenyl-1-acetyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C:C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ und

$CH_2:C(CH_3)\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. Ein Gemisch der beiden Isomeren ist das ***Pinolon*** des *Hptw.* *(S. 90)* (WALLACH, *A.* **384**, 193). — Pinolon färbt sich in Berührung mit Pottasche schnell dunkel. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan (W., *A.* **384**, 200).

Semicarbazon des Pinolons $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 90)*. Schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158°; durch wiederholtes Umkrystallisieren läßt sich ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 173° abtrennen (W., *A.* **384**, 200).

34. ***1.4-Dimethyl-2-allyl-cyclopentanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}CH_2:CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CO\\ CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ [1]. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4) durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und von Allyljodid (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1621). — Flüssigkeit von menthonartigem Geruch. Kp_{14}: 84—85° (korr.). D_4^{20}: 0,8968. n_D^{20}: 1,4550. $[\alpha]_D^{20}$: +71° 44′. — Einw. von Natriumamid und Allyljodid: H., C.

[1] Vgl. S. 8, Anm. 2.

35. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopenten-(1)-on-(5), Isothujon*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot C(CH_3) \cdot H_2C$—$CO > C \cdot CH_3$ *(S. 88)*. Aus Thujon bei höherer Temperatur dargestelltes Isothujon enthält stets Carvotanaceton, von dem es nicht getrennt werden kann (WALLACH, *A.* **408**, 164). — *B.* Beim Erhitzen von Thujon mit alkoh. Ammoniumhydrosulfid-Lösung auf 150°, neben Thioisothujon (AGOSTINELLI, *G.* **44** II, 112). — Kp_{759}: 230—231°; D_0^{20}: 0,9282 bis 0,9305; n_D: 1,4832—1,4840 (KISHNER, Ж. **44**, 1756, 1758; *C.* **1913** I, 706); n_D^{18}: 1,4822 (W., *A.* **381**, 85). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel bei 175—180° α-Thujamenthon (GODCHOT, *C. r.* **158**, 1808), bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol β-Thujamenthon (W., *A.* **381**, 85; **408**, 170). Liefert mit NH_4SH in Alkohol bei 150° neben anderen Produkten Thioisothujon (A., *G.* **44** II, 114). Gibt mit Natriumamid in Äther eine Natriumverbindung, die mit Methyljodid Dimethylisothujon, mit Allyljodid Allylisothujon liefert (HALLER, *C. r.* **157**, 967).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N \cdot OH$ *(S. 89)*. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des Thujamenthens aus tert.-Thujamenthol (Ergw. Bd. V, S. 46) durch Erwärmen mit wasserfreiem Natriumacetat (WALLACH, *A.* **408**, 177). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung β-Thujamenthon und Isothujylamin (?) (W., *A.* **408**, 172).

Hydrazon $C_{10}H_{18}N_2 = C_{10}H_{16}:N \cdot NH_2$. *B.* Aus Isothujon und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (KISHNER, Ж. **44**, 1756; *C.* **1913** I, 706). — Kp_{17}: 143—144°; Kp_{25}: 152—153°. D_0^{20}: 0,9579. n_D: 1,5328. — Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali das Azin (s. u.) und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$.

Azin $C_{20}H_{32}N_2 = C_{10}H_{16}:N \cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrazons mit Ätzkali (KISHNER, Ж. **44**, 1757; *C.* **1913** I, 706). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 161—162°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Rechteckige Tafeln (aus Alkohol). F: 209° (KISHNER, Ж. **44**, 1758; *C.* **1913** I, 706).

Thioisothujon $C_{10}H_{16}S = (CH_3)_2C_5H_3S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben Isothujon beim Erhitzen von Thujon mit NH_4SH in Alkohol im Rohr auf 150° (AGOSTINELLI, *G.* **44** II, 112). — Rötliche Flüssigkeit. Kp_{18}: 93—95°. — Liefert mit Semicarbazid Isothujonsemicarbazon.

36. ***[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-acetaldehyd, α-Campholenaldehyd*** $C_{10}H_{16}O$ = HC—CH_2, $CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 > CH \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei mehrmonatiger Belichtung einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Campher (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1341; *R. A. L.* [5] **19** I, 532). — Wurde nicht isoliert. Gibt mit Benzolsulfhydroxamsäure α-Campholenhydroxamsäure (Syst. No. 894). Vereinigt sich mit 2 Mol $NaHSO_3$ zu einer amorphen Verbindung, aus der sich der Aldehyd nicht regenerieren läßt.

37. ***Isocampher, Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O$ *(S. 90)*. Ist als aktives 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(1) (S. 71) erkannt worden (WALLACH, *A.* **392**, 69; RIMINI, *C.* **1914** I, 1654).

38. ***Pinolon*** $C_{10}H_{16}O$ *(S. 90)*. Ist als Gemisch von 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentan und 3-Isopropenyl-1-acetyl-cyclopentan (S. 71) erkannt worden (WALLACH, *A.* **384**, 193).

39. ***1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C \cdot CO$, $H_2C \cdot CH_2 > CH \cdot HC < CH_2 \cdot CH_2$, $CH_2 \cdot CH_2$. *B.* Neben Cyclopentanol und Cyclopentan beim Leiten von Cyclopentanon mit Wasserstoff über Nickel bei 125° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **152**, 882; *A. ch.* [8] **26**, 44, 47). Aus 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2) bei der Oxydation mit Chromsäure (HARRIES, WAGNER, *A.* **410**, 38). Aus 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) und Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium (WALLACH, *A.* **389**, 179). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei tiefer Temperatur krystallinisch; F: —13° (G., T.). Kp: 232—233°; Kp_{16}: 117—120° (W.); Kp_{13}: 117° bis 118° (H., W.); Kp_{12}: 116—117° (G., T.). D^{16}: 0,9801 (G., T.); D^{22}: 0,9745 (W.). n_D: 1,4763 (W.). Sehr leicht löslich (G., T.). — Nach GODCHOT, TABOURY (*C. r.* **153**, 1011; *A. ch.* [8] **26**, 52) entstehen bei der Oxydation mit Salpetersäure oder verd. $KMnO_4$-Lösung α-Cyclopentyl-glutarsäure und Glutarsäure; nach WALLACH (*A.* **389**, 180) erhält man bei der Oxydation mit Salpetersäure flüchtige Fettsäuren, bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung δ-Oxo-δ-cyclopentyl-n-valeriansäure.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_5H_9 \cdot C_5H_7:N \cdot OH$. Krystalle. F: 75—76° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **152**, 883; *A. ch.* [8] **26**, 48), 78—79° (WALLACH, *A.* **389**, 180). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (G., T.). — Hydrochlorid. F: 112—113° (W.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_5H_8 \cdot C_5H_7:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 210° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **152**, 883; *A. ch.* [8] **26**, 48; WALLACH, *A.* **389**, 179). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol (G., T.).

40. ***Bicyclo-[0.4.4]-decanon-(3), 2-Oxo-dekahydronaphthalin, β-Dekalon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ *(S. 91)* [1]). Liefert mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther die Verbindung $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \overset{}{\underset{O}{<>}} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2574); reagiert analog mit α-Chlor-propionsäureäthylester (DARZENS, LEROUX, *C. r.* **154**, 1812).

41. ***3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(2), Caron*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \end{matrix} > C(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form, d-Caron *(S. 91)*. Kp_{10}: 92—93° (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 386); Kp_{14}: 97—98° (SUBOW, Ж. **45**, 246; *C.* **1913** I, 2026); Kp_{20}: 107—108° (KISHNER, Ж. **43**, 1555; *C.* **1912** I, 1713). D_0^{20}: 0,9546 (K.); D_{16}^{16}: 0,9502 (SE., F.). Viscosität bei 25°: 0,0339 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1409,2 kcal/Mol (SU.; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1098). n_D: 1,4790 (K.), 1,4789 (SE., F.). $[\alpha]_D^{20}$: +162,5° (unverd.) (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472); $[\alpha]_D$: +158,8° (in Alkohol) (K.); Rotationsdispersion von unverdünntem Caron: TSCH. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumhydrosulfid und Alkohol auf 140—150° eine Verbindung $C_{20}H_{34}S_2$ (gelbliche Flüssigkeit; Kp: 238—242°) und ein undestillierbares öliges Produkt der ungefähren Zusammensetzung $C_{40}H_{68}S_5$ (AGOSTINELLI, *G.* **44** II, 114).

Aktives Bisnitrosocaron $C_{20}H_{30}O_4N_2 = N_2O_2 \left[\begin{matrix} -(CH_3)C \cdot CO \cdot CH \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \end{matrix} > C(CH_3)_2 \right]_2$ *(S. 91)*. Die Lösungen in Eisessig, Benzol, Alkohol und Chloroform sind in der Wärme grünblau bis blau und werden in der Kälte wieder farblos bis gelb (BAMBERGER, *B.* **44**, 3067).

Hydrazon $C_{10}H_{18}N_2 = C_{10}H_{16}:N \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Caron und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 140° (KISHNER, Ж. **43**, 1555; *C.* **1912** I, 1713; SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 386). — Riecht pfefferminzartig. Kp_{20}: 131°; D_0^{20}: 0,9683; n_D: 1,5082; $[\alpha]_D$: +378,8° (in Alkohol; p = 1,7) (K.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure bei Siedetemperatur oder mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur schwach linksdrehendes Carvenon (K.). Liefert bei der Destillation mit KOH und platiniertem Ton (K.) oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 145° (S., F.) linksdrehendes Caran (Ergw. Bd. V, S. 47).

42. ***3-Methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(4), Methylsabinaketon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxymethylensabinaketon (Syst. No. 668) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in alkoh. Lösung (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 315). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 221°. Mit Wasserdampf flüchtig.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot HC - CH_2 - C \cdot CH(CH_3)_2 \\ OC - CH - CH_2 \end{matrix}$$

43. ***4-Methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Thujon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} OC - CH_2 - C \cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3 \cdot HC - CH - CH_2 \end{matrix}$$

a) ***α-Thujon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 92)*. *V.* Im indischen Beifußöl (von Artemisia vulgaris L.) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1913** I, 1972). — Eigenschaften eines α-Thujons aus Thuja plicata: Kp_{40}: 103—104°; D^{20}: 0,9152; n_D^{20}: 1,4530; $[\alpha]_D^{20}$: —11,58° (ROSE, LIVINGSTON, *Am. Soc.* **34**, 201); eines α-Thujons von unbekannter Herkunft: Kp: 199—201°; D^{15}: 0,9190; n_D^{17}: 1,4546; α_D: —29,54° (GODCHOT, *C. r.* **158**, 1807). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 175—180° α-Thujamenthon (G.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 93)*. Das Semicarbazon des α-Thujons aus indischem Beifußöl (F: 186°; $[\alpha]_D$: +64,4° in alkoh. Lösung) lieferte bei der Spaltung mit Phthalsäureanhydrid inaktives Thujon (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1913**, 25).

b) ***β-Thujon, Tanaceton*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 93)*. *B.* Durch Oxydation von β-Thujylalkohol mit Chromsäure (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 772; *G.* **42** I, 49). — Kp_{760}: 201—202° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 469; ROTH,

$$\begin{matrix} OC - CH_2 - C \cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3 \cdot HC - CH - CH_2 \end{matrix}$$

[1]) Über stereoisomere β-Dekalone und ihre Konfiguration vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] HÜCKEL, *A.* **441**, 1.

Östling, *B.* **46**, 313). $D_4^{15,1}$: 0,9193 (Ö.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1429,? kcal/Mol (R., Ö.). $n_\alpha^{13,6}$: 1,4513; $n_D^{13,6}$: 1,4540; $n_\beta^{13,6}$: 1,4597; $n_\gamma^{13,6}$: 1,4646 (Ö.). $[\alpha]_D^{20}$: +77,33°; Rotationsdispersion von unverdünntem β-Thujon: Tschugajew, *Ph. Ch.* **76**, 472. — Oxydation mit $KMnO_4$ zu α-Thujaketonsäure: Thomson, *Soc.* **97**, 1505, 1510. Der bei der Reduktion von β-Thujon mit Natrium und Alkohol entstehende Thujylalkohol (Semmler, *B.* **25**, 3344; vgl. Bruylants, *B.* **11**, 451) ist ein Gemisch von Stereoisomeren (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 45) (Paolini, *R. A. L.* [5] **20** I, 769; *G.* **42** I, 47; Tschugajew, Fomin, *B.* **45**, 1295). Liefert bei mehrmaliger Behandlung mit Natriumamid und Methyljodid Dimethylthujon, mit Natriumamid und Allyljodid Triallylthujon (Haller, *C. r.* **157**, 965). — β-Thujon geht im Organismus des Kaninchens in „Thujonhydratglucuronsäure" (s. u.) über (Hämäläinen, *C.* **1912** II, 854).

Bei den folgenden Angaben ist nicht bekannt, ob sie sich auf α-Thujon oder auf β-Thujon beziehen: Thujon liefert beim Erhitzen mit Ammoniumhydrosulfid und Alkohol auf 150° Isothujon und Thioisothujon (Agostinelli, *G.* **44** II, 112). Einw. von Calciumhydrid: Godchot, Taboury, *C. r.* **169**, 1171.

Bestimmung von Thujon in äther. Ölen durch Umsetzung mit überschüssigem Hydroxylamin und Rücktitration: Nelson, *C.* **1911** II, 913.

Thujonhydratglucuronsäure aus β-Thujon $C_{16}H_{26}O_8$. *B.* Aus β-Thujon im Organismus; findet sich im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von β-Thujon (Hämäläinen, *C.* **1912** II, 854). — Liefert bei der Oxydation mit Hypobromit oder Permanganat geringe Mengen einer Säure vom Schmelzpunkt 31—32° (δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure ?). Gibt bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure Carvenon (?). — $KC_{16}H_{25}O_8$. Schuppen. $[\alpha]_D^{20}$: +11,84° (in Wasser; c = 5,8).

[β-Thujon]-hydrazon, Tanacetonhydrazon $C_{10}H_{18}N_2 = C_{10}H_{16}{:}N\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Thujon und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (Kishner, Ж. **42**, 1199; *C.* **1911** I, 221). — Kp_{35}: 149°; D_0^{22}: 0,9504; n_D^{22}: 1,4952; $[\alpha]_D$: +123,75° (unverd.) (K.). Kp_{18}: 128—129°; D_{21}^{20}: 0,9502; n_D: 1,4965 (Semmler, Feldstein, *B.* **47**, 388). — Gibt bei der Destillation mit KOH oder mit KOH und platiniertem Ton (K., Ж. **43**, 586; **44**, 1760; *C.* **1911** II, 363; **1913** I, 706) oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180—190° (S., F.) Thujan.

44. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(3), Pinocamphon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. **Inaktive Form** *(S. 95)*. *B.* Aus inakt. Pinocarveol durch katalytische Hydrierung und Oxydation des entstandenen Alkohols (Wallach, *A.* **389**, 188). Bildung des Oxims s. u. — Kp_{25}: 98,5—99°; D_4^{20}: 0,9598; n_D^{20}: 1,4722 (Nametkin, Jarzewa, *B.* **56**, 832).

```
OC —CH(CH3)— CH
|     CH2      |
H2C ———CH——— C(CH3)2
```

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N\cdot OH$ *(vgl. S. 95)*. *B.* Aus Nitrosopinen (S. 104) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (Wallach, *A.* **389**, 186); das so erhaltene Oxim schmilzt bei 87° und gibt mit dem Oxim aus Pinocamphon und Hydroxylamin Schmelzpunktsdepression. Durch Hydrolyse mit Säuren und Umsetzung mit Hydroxylamin bezw. Semicarbazid erhält man das gewöhnliche Oxim bezw. Semicarbazon des Pinocamphons.

Hydrazon $C_{10}H_{18}N_2 = C_{10}H_{16}{:}N\cdot NH_2$. *B.* Aus Pinocamphon und Hydrazinhydrat bei 190—200° (Nametkin, Jarzew, *B.* **56**, 832). — Öl von stechendem Geruch. Kp_{22}: 134° bis 135°. D_4^{20}: 0,9917. n_D^{20}: 1,5155. — Liefert beim Erhitzen mit KOH und platiniertem Ton oder mit Natriumäthylat Pinocamphan (Ergw. Bd. V, S. 48).

2-Nitroso-3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, Nitroso-pinocamphonoxim, Nitrosooxim des dl-α-Pinens $C_{10}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydroxylaminooxim des dl-α-Pinens (Syst. No. 1938) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch unter Eiskühlung (Cusmano, *G.* **40** II, 128). — Schwach grünlichblaue Krystalle. Unbeständig. Explodiert bei 60°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe; die Lösungen werden rasch gelb und scheiden ölige Produkte aus. Leicht oxydierbar; nimmt an der Luft 1 Atom Sauerstoff auf und geht in ein schmutziggelbes Produkt über. Gibt mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine blaue, mit Phenol eine grüne Färbung.

```
HO·N:C—C(CH3)(NO)—CH
     |     CH2      |
    H2C———CH——— C(CH3)2
```

1-Azido-3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, „isomeres dl-Pinennitrosoazid" $C_{10}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dl-Pinennitrosoazid (S. 75) beim Kochen mit Wasser und etwas Alkohol (Forster, Newman, *Soc.* **99**, 248). — Prismen (aus Petroläther). F: 126°. — Geht beim weiteren Kochen mit Wasser und etwas Alkohol in das Oxim des dl-Carvonhydrats über. Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung Nitrosopinen (S. 104).

```
HO·N:C—CH(CH3)—C·N3
     |    CH2     |
    H2C———CH———C(CH3)2
```

Acetylverbindung $C_{12}H_{18}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{15} \cdot N_3$. Tafeln (aus Petroläther). F: 71° (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 249). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Azido-3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, dl-Pinennitrosoazid $C_{10}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dl-Pinennitrosochlorid beim Erwärmen mit Natriumazid in verd. Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 247). — Prismen (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, heißem Alkohol und heißem Benzol, schwer in heißem Petroläther. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. — Lagert sich beim Kochen mit verd. Alkohol in das „isomere dl-Pinennitrosoazid" (S. 74) um. Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei der Einw. von Piperidin Nitrosopinen (S. 104).

$HO \cdot N:C—C(CH_3)(N_3)—CH$ / CH_2 / $H_2C—CH—C(CH_3)_2$

Acetylverbindung $C_{12}H_{18}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{15} \cdot N_3$. Prismen (aus Essigsäure). F: 64° (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 248). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

45. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(4), Dihydroverbenon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem Dihydroverbenol mit Chromsäure in Eisessig (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1192). Durch Reduktion von rechtsdrehendem Verbenon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (B., Z.). — Erstarrt beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch nicht. Kp: 222°. D^{15}: 0,9685; D^{20}: 0,9642. n_D^{20}: 1,4754. $[\alpha]_D$: +52,19°.

$H_2C—CH(CH_3)—CH$ / CH_2 / $OC—CH—C(CH_3)_2$

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N \cdot OH$. Blättchen (aus Benzin). F: 77—78° (B., Z., *B.* **46**, 1193).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220—221° (B., Z., *B.* **46**, 1192).

46. ***3.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), Methylnopinon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxymethylennopinon (Syst. No. 668) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in methylalkoholischer Lösung (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 316). In geringer Menge bei mehrtägigem Erhitzen der Natriumverbindung des Nopinonoxalsäureäthylesters mit Methyljodid und etwas Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts (K., L.). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp: 215—216°. Mit Wasserdampf destillierbar, mit Äther- und Alkoholdampf etwas flüchtig.

$CH_3 \cdot HC—CO—CH$ / CH_2 / $H_2C—CH—C(CH_3)_2$

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 179—180° (K., L., *J. pr.* [2] **90**, 316).

47. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / CH_2 / $H_2C—CH—C(CH_3)_2$

S. 96, Z. 6 v. o. statt „Ch. Z. 29, 1913" lies „Ch. Z. 29, 1313".

a) ***Rechtsdrehendes 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), d-Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 96*). *V.* {Ein Fenchon ...... im Öl von Thuja plicata (BRANDEL, DEWEY, *C.* **1908** II, 948}; vgl. indessen ROSE, LIVINGSTON, *Am. Soc.* **34**, 201). — *B.* Aus l-Fenchylalkohol beim Leiten über Kupfer bei 300° (NEAVE, *Soc.* **101**, 514). — Kp_{760}: 193,5°; Kp_{100}: 121,95°; Kp_{20}: 82,3°; Kp_{10}: 68,3° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 251, 291). $D^{14,5}$: 0,9488 (EIJKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 675; *C.* **1911** II, 1029); D_4^{20}: 0,9465 (SAIZEW, Ж. **45**, 1578; *C.* **1914** I, 783), 0,9449 (NAMETKIN, Ж. 47, 1596; *C.* **1916** II, 253). Kryoskopische Konstante: 6,8 (für 1 kg Lösungsmittel) (JONA, *G.* **47** II, 88). $n_\alpha^{14,5}$: 1,4623; $n_\beta^{14,5}$: 1,4708; $n_\gamma^{14,5}$: 1,4757 (EIJ.); n_D^{13}: 1,4638; $n_D^{15,1}$: 1,4633 (J.); n_D^{20}: 1,4623 (N.). $[\alpha]_D^{20}$: +63,03° (unverd.) (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472), +65,91° (unverd.) (GROSSMANN, BRAUER, *J. pr.* [2] **98**, 40); $[\alpha]_D$: +72,2° (in Alkohol; p = 12,5) (N.). Rotationsdispersion von unverdünntem Fenchon: TSCH.; G., B.; von in Ameisensäure gelöstem Fenchon: G., B. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 881. Kryoskopisches Verhalten verschiedener organischer Verbindungen in Fenchon: J., *G.* 47 II, 89. — Bei längerer Belichtung einer Lösung von Fenchon in verd. Alkohol entstehen geringe Mengen einer Dioxy-Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ (Ergw. Bd. VI, S. 377), Kohlenoxyd, Spuren Ameisensäure und eine bei 175—180° siedende Flüssigkeit; ein großer Teil des Fenchons bleibt unverändert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1346; *R. A. L.* [5] **19** I, 537). Fenchon gibt mit Natriumamid in siedendem Benzol oder Toluol Dihydro-β-fencholensäureamid (SEMMLER, *B.* **39**, 2578; BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 547). — Anwendung als Zusatz zu desinfizierenden Seifen:

RÜLKE, D. R. P. 246123; *C.* **1912** I, 1648. — Bestimmung in äther. Ölen durch Umsetzung mit überschüssigem Hydroxylamin und Rücktitration: NELSON, *C.* **1911** II, 913.

[d-Fenchon]-hydrazon $C_{10}H_{18}N_2 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Fenchon und Hydrazinhydrat bei 210° (WOLFF, *A.* **394**, 96; vgl. KISHNER, Ж. **43**, 592; *C.* **1911** II, 363). — Tafeln. F: 56—57° (W.; NAMETKIN, Ж. **47**, 1596; *C.* **1916** II, 253). Kp: 230—231° (unter geringer Zers.) (W.). $[\alpha]_D$: +46,4° (in Alkohol; p = 11) (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180° linksdrehendes Fenchan (W.), bei der Destillation mit KOH linksdrehendes Fenchan (K.; N.) und Fenchonazin (K.).

[d-Fenchon]-azin $C_{20}H_{32}N_2 = C_{10}H_{16}:N\cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus [d-Fenchon]-hydrazon durch Erhitzen mit Kupfercyanamid (WOLFF, *A.* **394**, 97). Über Bildung bei der Destillation von [d-Fenchon]-hydrazon mit KOH vgl. KISHNER, Ж. **43**, 592; *C.* **1911** II, 363. — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Methanol oder Benzol). F: 106° (K.), 106—107° (W.). $[\alpha]_D$: +212,90° (in Benzol; c = 5,3) (K.). Löslich in Alkohol (K.), leicht löslich in Äther und Benzol (W.).

[d-Fenchon]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 99)*. F: 184° (HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 887). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: H., H., H., *B.* **47**, 881.

d-Fenchonnitrimin, Pernitrosofenchon $C_{10}H_{16}O_2N_2$ *(S. 98)*. Krystalle (aus Methanol). F: 59—60°; $[\alpha]_D^{20}$: +25,83° (in Methanol; p = 7,8) (WALLACH, *A.* **379**, 217). Mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. — {Reagiert mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure .... (R., *G.* **26** II, 509)}; vgl. W., *A.* **379**, 218).

Tert. Nitro-d-fenchon (?) $C_{10}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 96,5° (NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA, Ж. **47**, 1612; *C.* **1916** II, 255). — Die bei der Reduktion entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (Oxyfenchon, *S. 99)* wird von N., CH. (Ж. **47**, 1612; **54**, 165; *C.* **1916** II, 255; *J. pr.* [2] **108**, 31) als 1-Methyl-1-isobutyryl-cyclopentanon-(3) (Syst. No. 667) formuliert.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ | CH_2 | $H_2C—C(NO_2)—C(CH_3)_2$ (?)

b) ***Linksdrehendes 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), l-Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 100)*. *V.* Im äther. Öl von Artemisia frigida Willd. (RABAK, vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April **1912**, 24; *C.* **1912** I, 1715).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ | CH_2 | $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

[l-Fenchon]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$ *(S. 100)*. F: 164—165° (RABAK, vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April **1912**, 24).

c) ***Inaktives 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), dl-Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 100)*. *B.* Aus inakt. Fenchylalkohol durch Oxydation mit Chromsäure (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1910**, 107). Neben Fenchosantenon bei zweimaligem Behandeln von 1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2) („Methyl-norcampher") in Äther mit Natriumamid und Methyljodid in Wasserstoff-Atmosphäre (RUZICKA, *B.* **50**, 1374). — Kp: 192—193° bezw. 193—194° (SCH. & Co.); Kp_{12}: 72—73° (R.). D_{15}^{15}: 0,9501; n_D^{20}: 1,4702 (SCH. & Co.).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ | CH_2 | $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

[dl-Fenchon]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$ *(S. 100)*. F: 158—159° (RUZICKA, *B.* **50**, 1374), 159—160° bei raschem Erhitzen (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1910**, 107).

48. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6), Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ASCHAN, *A.* **387**, 24.

$OC—C(CH_3)—CH_2$ | CH_2 | $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

a) ***Linksdrehendes Isofenchon, l-Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$ *(S. 100)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von linksdrehendem Fenchan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 135—140° im Einschlußrohr (NAMETKIN, Ж. **47**, 1598, 1601; *C.* **1916** II, 253). Durch Oxydation von 6-Nitro-fenchan mit $KMnO_4$ (N.). — Kp: 200—201° (korr.). D_4^{20}: 0,9427. n_D^{20}: 1,4613. $[\alpha]_D$: —6,68° (in Alkohol; p = 9).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. F: 220—220,5° (N., Ж. **47**, 1601; *C.* **1916** II, 253).

b) ***Inakt. Isofenchon, dl-Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. *B.* Bei der Oxydation von dl-Isofenchylalkohol mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, Nr. 1, S. 82; *C.* **1919** I, 730; KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 156).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101)*. F: 224—225° (R.; K., R.).

49. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Camphanon-(2), α-Campher, Campher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
|    C(CH3)2  |
H2C—CH———CH2
```

a) ***Rechtsdrehendes 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), d-Campher, Japancampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel ***(S. 101).***

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Holzterpentinöl (aus Stümpfen von Pinus palustris) in sehr geringen Mengen (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** I, 1719). Im äther. Öl der Blätter von Atherosperma moschatum Labill. (SCOTT, *Soc.* **101**, 1613). In den Blättern eines Bastards zwischen Cinnamomum glanduliferum und Cinn. camphora (SCH. & Co., *C.* **1910** II, 1757; vgl. *C.* **1913** I, 1972). Im äther. Öl aus der Rinde und den Blättern von Cinnamomum Oliveri (HARGREAVES, *Soc.* **109**, 751). Im äther. Öl der Yama-nikkei-Rinde (von einer Lauracee) (SCH. & Co., *C.* **1915** I, 1265). Im äther. Öl von Persea pubescens (Pursh) Sarg. (RABAK, zit. von SCH. & Co., *C.* **1912** I, 1717). Im äther. Öl von Salvia mellifera Greene (= Ramona stachyoides Benth.) (RABAK, zit. von SCH. & Co., *C.* **1912** I, 1717; BURKE, SCALIONE, *C.* **1915** I, 896). Im äther. Öl von Meriandra benghalensis Benth. (SCH. & Co., *C.* **1911** II, 1804). Im äther. Öl von Origanum Onites L. (SCH. & Co., *C.* **1911** I, 1838). Campher von unbestimmtem optischem Verhalten wurde im äther. Öl von Alpinia galanga festgestellt (ULTÉE, vgl. SCH. & Co., *C.* **1911** I, 1837). — *B.* Aus l-Bornylen-carbonsäure-(2)-hydroxylamid durch Erhitzen oder durch Behandlung des Natriumsalzes mit p-Toluol-sulfochlorid (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2221; *J. pr.* [2] **89**, 252). Bildung von Campher aus Borneol oder Isoborneol s. S. 84, 85. — *Darst.* Gewinnung von natürlichem Campher: F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 63; vgl. ferner über Campher-Gewinnung in Ostafrika: LOMMEL, *C.* **1910** II, 695; **1911** I, 1530; II, 1183; über Campher-Gewinnung in Jamaica: EMERSON, WEIDLEIN, *C.* **1912** I, 1387.

Physikalische Eigenschaften.

Campher ist trimorph; aus dem Schmelzfluß krystallisiert eine kubische Form, die sich bei 97° in eine rhomboedrische Form umwandelt; eine weitere rhomboedrische Form tritt bei —28° auf (WALLERANT, *C. r.* **158**, 597, 1143). Laue-Photogramm: GROSS, *C.* **1919** I, 332. F: 178,75° (korr.) (LENZ, *Ar.* **249**, 289), 178,8° (FAUCON, *C. r.* **154**, 652; *Bl.* [4] **11**, 928). Barometrisch bestimmter Dampfdruck zwischen 18,9° (0,46 mm) und 66,6° (5,61 mm): DATIN, *Ann. Physique* [9] **5**, 232; zwischen 78° (6,4 mm) und 157° (181,5 mm): VANSTONE, *Soc.* **97**, 432; nach der Verdampfungsmethode bestimmter Dampfdruck zwischen 18,2° (0,39 mm) und 77,5° (8,66 mm): D.; zwischen 78,1° (6,83 mm) und 156° (185,4 mm): V. Kondensation von unterkühlten Dämpfen: BECKER, *Ph. Ch.* **78**, 55, 64, 68. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. Kryoskopische Konstante: 49,5 (für 1 kg Lösungsmittel) (JOUNIAUX, *C. r.* **154**, 1594; *Bl.* [4] **11**, 724, 993). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1410,7 kcal/Mol (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 313).

Einfluß von Campher auf die Koagulation von Eisenhydroxyd-Solen durch Natriumchlorid: FREUNDLICH, RONA, *Bio. Z.* **81**, 88. 100 cm³ Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,15 g (JOACHIMOGLU, *Ar. Pth.* **80**, 265), 0,17 g (LEO, RIMBACH, *Bio. Z.* **95**, 311), bei 39° 0,16 g (L., R.). Nach BORDIER, ROY (*C. r.* **164**, 648) ist die wäßr. Lösung kolloidal. Löslichkeit in RINGERscher Lösung: L., R., *Bio. Z.* **95**, 309. 1 g Campher löst sich bei 40° in 20 cm³ einer 50%igen Natriumsalicylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 289950; *C.* **1916** I, 352). Trübung von alkoh. Lösungen („Campherspiritus") durch Wasser s. S. 79. Über kritische Lösungstemperaturen von Terpentinöl-„Campherspiritus"- und Nitrobenzol-„Campherspiritus"-Gemischen vgl. ROSSET, *C.* **1913** I, 1237. Über Herstellung kältebeständiger Lösungen in fetten Ölen vgl. J. D. RIEDEL, D. R. P. 297084; *C.* **1917** I, 938.

Thermische Analyse binärer Systeme s. S. 78, 80; vgl. ferner über das System mit β-Naphthol KREMANN, WISCHO, PAUL, *M.* **36**, 918; über das System mit Chloralhydrat TSAKALOTOS, *C.* **1916** I, 1147. Kryoskopisches Verhalten verschiedener organischer Verbindungen in Campher: JOUNIAUX, *C. r.* **154**, 1593; *Bl.* [4] **11**, 726. Dampfdruck von Gemischen mit d-Borneol zwischen 78° und 156°: VANSTONE, *Soc.* **97**, 438. Ebullioskopisches Verhalten von Campher in SO_2Cl_2: BECKMANN, *Z. anorg. Ch.* **77**, 99; in Benzol, Chloroform und Alkohol bei vermindertem Druck: DRUCKER, *Ph. Ch.* **74**, 615. Dichte von Lösungen in CCl_4: FAUCON, *C. r.* **154**, 653; *Bl.* [4] **11**, 929; in CCl_4, Benzol, Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig, Äthylacetat, Dimethylanilin und Olivenöl: MALOSSE, *C. r.* **154**, 1697; vgl. M., *C. r.* **153**, 57; *Bl.* [4] **15**, 358; *J. Pharm. Chim.* [7] **8** [1913], 505; in Benzol, Chlorbenzol, Alkohol, Isobutylalkohol, Aceton und Äthylacetat: PEACOCK, *Soc.* **107**, 1553. Diffusion von Campher in Alkohol: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1650. Oberflächenspannung von Lösungen in Wasser und in NaCl-Lösung: BERCZELLER, *Bio. Z.* **66**, 178, 204; in Wasser und in verd. Alkoholen: B., HETÉNYI, *Bio. Z.* **84**, 123. Über

Thermische Analyse binärer Systeme von Campher.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	Mol.-% Campher
2.4.6-Trinitro-toluol[1] .	ca. 52°	—
Naphthalin[2].	32,5°	58
1-Nitro-naphthalin[3] .	27,3°	54
Hydrochinon[4]	49,1°	66,7 unbeständige Additionsverb.
Pyrogallol[3]	21°	69
Benzoesäure[3]	57,2°	63
β-Naphthylamin[3] . .	55°	64

[1]) GIUA, G. **46** II, 274. — [2]) JOUNIAUX, C. r. **154**, 1592; Bl. [4] **11**, 129; vgl. GIRARD, J. Pharm. Chim. [5] **24** [1891], 105. — [3]) JOU., C. r. **154**, 1592; Bl. [4] **11**, 549. — [4]) JEFREMOW, Ж. **45**, 356; C. **1913** I, 1817.

die Rotation und Ausbreitung von Campher auf Wasser vgl. MARCELIN, *Ann. Physique* [9] **1**, 32; GEPPERT, C. **1919** I, 684. Wärmetönung bei der Auflösung von Campher in absol. Alkohol: VANZETTI, R. A. L. [5] **22** II, 380.

Brechungsindices von Lösungen in Benzol, Chlorbenzol, Alkohol, Isobutylalkohol, Aceton und Äthylacetat: PEACOCK, Soc. **107**, 1553. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Lösungen in Methanol, Alkohol usw.: DARMOIS, A. ch. [8] **22**, 579; HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, B. **47**, 881; PURVIS, Soc. **107**, 644.

Drehungsvermögen von d-Campher in Lösung.

Lösungsmittel	t	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{578}$	Konzentration
CCl_4[1])	15,2°	+44,50°	—	1,86 (c)
	12°	+48,91°	—	52,1 (c)
	15,2°	+49,44°	—	52,1 (c)
	39,5°	+52,18°	—	52,1 (c)
Hexan[2])	20°	—	+57,7°	(unabhängig von c)
Benzol[3])[4])	20°	+43,01°	—	10 (p)
	25°	+38,4°	—	0,45 (p)
	25°	+47,8°	—	52,4 (p)
Chlorbenzol[4])	25°	+41,3°	—	0,7 (p)
	25°	+48,7°	—	59 (p)
Toluol[5])	20°	+43,45°	—	4,5 (c)
Methanol[6])	20°	+40,56°	—	10,0 (c)
Äthanol[4])	25°	+41,4°	—	0,76 (p)
	25°	+47,4°	—	50,7 (p)
Äthanol (90%ig)[7]) . . .	20°	+39,15°	—	2,8 (c)
	20°	+43,78°	—	33 (c)
Isobutylalkohol[4]) . . .	25°	+40,1°	—	0,98 (p)
	25°	+48,9°	—	56,7 (p)
Diäthyläther[2])	20°	—	+57,0°	(unabhängig von c)
Aceton[4],[8])	17°	+49,96°	—	1,48 (p)
	14,3°	+48,71°	—	10,3 (p)
	13,7°	+50,55°	—	46,6 (p)
	25°	+50,1°	—	0,8 (p)
	25°	+50,6°	—	10,0 (p)
	25°	+53,3°	—	66,9 (p)
Äthylacetat[4])	25°	+52,9°	—	1,1 (p)
	25°	+53,4°	—	51,7 (p)
CS_2[6])	20°	+44,75°	—	12,1 (c)

[1]) FAUCON, C. r. **154**, 653; Bl. [4] **11**, 928. — [2]) DARMOIS, A. ch. [8] **22**, 542. — [3]) RUPE, A. **409**, 354. — [4]) PEACOCK, Soc. **107**, 1554. — [5]) TSCHUGAJEW, Ph. Ch. **76**, 472. — [6]) TSCH., Bl [4] **11**, 720. — [7]) MALOSSE, J. Pharm. Chim. [7] **8**, 505; C. **1914** I, 145. — [8]) M., C. r. **153**, 56.

Drehungsvermögen von Lösungen in fetten Ölen: North, C. **1912** I, 382; Malosse, Bl. [4] **15**, 358; v. Friedrichs, C. **1919** II, 134. Einfluß von Wasser und Essigsäure auf die Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln: v. Kazay, C. **1911** II, 280. Rotationsdispersion in Benzol: Rupe, A. **409**, 354; in Toluol: Tschugajew, Ph. Ch. **76**, 472; in Hexan und Äther: Darmois, A. ch. [8] **22**, 543; in Methanol (auch im ultravioletten Gebiet): D., A. ch. [8] **22**, 583; in Methanol und CS_2: Tsch., Bl. [4] **11**, 720. — Einfluß auf das optische Verhalten krystallinisch-flüssiger Substanzen: Vorländer, Janecke, Ph. Ch. **85**, 700. Magnetische Drehung in Hexan, Methanol und Äther: D., A. ch. [8] **22**, 543, 585.

Über die katalytische Wirkung von Campher auf die Bildung von SO_2Cl_2 aus SO_2 und Chlor (Schulze, J. pr. [2] **23**, 351; **24**, 172) vgl. Polak-van der Goot, Ph. Ch. **84**, 441; vgl. a. BASF, D. R. P. 138531; C. **1903** I, 304.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Campher entwickelt im ultravioletten Licht ein aus ca. 5 Vol. CO und 1 Vol. Methan bestehendes Gasgemisch (Berthelot, Gaudechon, C. r. **151**, 1351). Liefert bei mehrmonatiger Belichtung einer Lösung in verd. Alkohol Acetaldehyd, α-Campholenaldehyd (S. 72) und ein Keton $C_{10}H_{16}O$ (S. 88) (Ciamician, Silber, B. **43**, 1341; R. A. L. [5] **19** I, 532). d-Campher gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von NiO und Al_2O_3 bei 200° unter hohem Druck linksdrehendes Isocamphan (Ipatjew, B. **45**, 3212). Gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (Kishner, Ж. **43**, 586; C. **1911** II, 363) oder bei 180—190° im Einschlußrohr (Wolff, A. **394**, 94; vgl. Curtius, Kof, J. pr. [2] **86**, 114) Campherhydrazon. Natriumcampher liefert mit PCl_3 in Toluol Dicampherylphosphinigsäure $(C_{10}H_{15}O)_2PO\cdot OH$ (Syst. No. 2281) (Morgan, Moore, Soc. **97**, 1699), mit $SbCl_3$ in Toluol „Tricampherylstibinchlorid" (S. 80) (Morgan, Micklethwait, Whitby, Soc. **97**, 35). Campher liefert beim Erhitzen mit Natriummethylatlösung auf 100° Isodicampher (Syst. No. 672); beim Erhitzen auf 180° treten daneben geringe Mengen 3-Bornyliden-campher (Syst. No. 644) auf (Guerbet, C. r. **166**, 1049). Natriumcampher liefert mit p-Nitro-benzaldehyd 3-[4-Nitro-benzal]-campher, eine Verbindung $C_{34}H_{38}O_4N_2$ (s. bei p-Nitro-benzaldehyd, Syst. No. 636) und ein rotes, öliges Produkt (Wootton, Soc. **97**, 410). Natriumcampher gibt mit CS_2 und Dimethylsulfat in Toluol Campherdithiocarbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 1285) (Tschugajew, Pigulewski, C. r. **153**, 388). Campher liefert beim Erhitzen mit Anilin und etwas Anilinhydrochlorid Campheranil (Reddelien, D. R. P. 301121; C. **1917** II, 714; Frdl. **13**, 1061; R., Meyn, B. **53**, 352). Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons: Grassi, G. **40** II, 145.

Über die physiologischen Wirkungen von d-, l- und dl-Campher vgl. R. Gottlieb in A. Heffter, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1147 bis 1198; J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1343. Das Vergiftungsbild wird bei Kaltblütern durch die Erscheinungen der allgemeinen Lähmung beherrscht, bei Warmblütern steht die motorische Erregung im Vordergrund; ob sich d-, l- und dl-Campher in ihren Wirkungen voneinander unterscheiden, ist noch strittig; die therapeutisch verwandte Leistungssteigerung des Herzens durch Campher ist nur beobachtbar, wenn das Herz durch Gifte oder andere Einflüsse geschwächt ist, beim normalen Herzen tritt eine nennenswerte Leistungssteigerung nicht ein (vgl. Houben). — Wirkung auf Bakterienwachstum: Joachimoglu, Ar. Pth. **80**, 282; Friedenthal, Bio. Z. **94**, 64; Cavel, C. r. **166**, 829. Campher hemmt das Wachstum des Weizens (Cameron, J. phys. Chem. **14**, 423).

Verwendung; Analytisches.

Über Verwendung des Camphers vgl. F. Ullmann, G. Cohn in F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 81.

Prüfung von natürlichem Campher: G. Bonwitt in Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. IV [Berlin 1924], S. 651; Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 127; vgl. a. Lenz, Ar **249**, 286. Bestimmung in Campherspiritus durch Ermittlung der eine Trübung hervorrufenden Wassermenge: Bataille, C. **1912** II, 1406; Laurén, Idman, C. **1912** II, 1580; Pinkhof, C. **1919** II, 309; durch Ermittlung der kritischen Lösungstemperaturen von Gemischen mit Terpentinöl und mit Nitrobenzol: Rosset, C. **1913** I, 1237. Polarimetrische Bestimmung in Campherspiritus: Collins, C. **1912** II, 1949. Bestimmung in Campheröl durch Erhitzen und Ermittlung des Gewichtsverlusts: Frey, C. **1912** II, 1583. Bestimmung in Tabletten durch Wasserdampfdestillation, Extraktion des Destillats mit Benzol und Polarisation: Dowzard, C. **1914** II, 355. Weitere Methoden für die Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten: Jumeau, C. **1913** II, 2174; Penniman, Randall, C. **1915** I, 920; Chem. N. **112**, 42; Kollo, C. **1916** II, 112. Vergleich verschiedener Methoden: Grélot, C. **1913** II, 1431; Utz, P. C. H. **60**, 373. Bestimmung in rauchlosem Pulver durch Extraktion mit Äther, Erhitzen des Eindampfrückstands und Ermittlung des hierbei auftretenden Gewichtsverlusts: Marqueyrol, C. **1911** II, 400. Zur Bestimmung in Celluloid extrahiert man mit Petroläther, dampft ein, löst den Rückstand

in Methanol und ermittelt den Brechungsindex der Lösung (BONWITT in LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. IV, S. 657). Bestimmung durch Umsetzung mit überschüssigem Hydroxylamin und Rücktitration mit Säure und Alkali: NELSON, *J. ind. eng. Chem.* **3**, 588; *C.* **1911** II, 913; FULLER, *J. ind. eng. Chem.* **3**, 791; *C.* **1912** I, 163; durch Umsetzung mit überschüssigem Hydrazin und Rücktitration mit Jod und Thiosulfat: LAUTENSCHLÄGER, *Ar.* **256**, 88.

Metallverbindungen und additionelle Verbindungen von d-Campher.

Natriumcampher $NaC_{10}H_{15}O$ (?) *(S. 108). Darst.* Man erhitzt 150 g Campher in 400 g Toluol mit 15 g Natrium auf dem Wasserbad, bis alles gelöst ist (FORSTER, *Soc.* **79**, 991). — Chemische Umsetzungen des Natriumcamphers s. S. 79.

S. 109, Z. 7 v. o. statt „Z. **1868**, *674" lies „Z.* **1868**, *647".*

Verbindung $C_{10}H_{16}O + SO_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: —24° (BELLUCCI, GRASSI, *R. A. L.* [5] **22** II, 679; *G.* **44** I, 562). Bildet Eutektika mit Campher (74% Campher; F: —27°) und mit der folgenden Verbindung (55,2% Campher; F: —46°). — Verbindung $C_{10}H_{16}O + 2SO_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: —45° (B., G.). Bildet Eutektika mit der vorigen Verbindung (s. o.) und mit SO_2 (22% Campher; F: —82°). — Verbindung $C_{10}H_{16}O + HNO_3$ *(S. 109). B.* Aus Campher und Salpetersäure (D: 1,37) (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 238). F: 10—11°. — Verbindung mit Phenol $C_{10}H_{16}O + C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (WOOD, SCOTT, *Soc.* **97**, 1575; vgl. a. KREMANN, WISCHO, PAUL, *M.* **36**, 915). E: —18,6°; bildet Eutektika mit Campher und mit Phenol (W., Sc.). — Verbindung mit Brenzcatechin $C_{10}H_{16}O + C_6H_6O_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (JEFREMOW, Ж. **45**, 352; *C.* **1913** I, 1817). F: 11,5°. Bildet Eutektika mit Campher (66,7 Mol-% Campher; F: —19°) und mit Brenzcatechin (45 Mol-% Campher; F: 7,5°). — Verbindung mit Resorcin $C_{10}H_{16}O + C_6H_6O_2$ *(S. 110).* F: 29,0°; bildet Eutektika mit Campher (66,7 Mol-% Campher; F: 1°) und mit Resorcin (47,5 Mol-% Campher; F: 24°) (J., Ж. **45**, 351; *C.* **1913** I, 1817; vgl. K., W., P., *M.* **36**, 920).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus d-Campher.

Dimercuricampherdijodid $C_{10}H_{14}OI_2Hg_2$ *(S. 110).* Liefert mit Brom 3.3-Dibrom-d-campher, mit Jod in Kaliumjodid-Lösung 3.3-Dijod-d-campher (MARSH, *Soc.* **97**, 2410, 2412).

Tetramercuritricampherdijodid $C_{30}H_{42}O_3I_2Hg_4 = (C_{10}H_{14}O)_3Hg_4I_2$ *(S. 110).* Liefert mit Brom 3.3-Dibrom-d-campher (MARSH, *Soc.* **97**, 2412). Bei der Überführung in die Verbindung $C_{20}H_{28}O_2Hg_3$ *(Hptw., S. 110)* durch siedende Kalilauge treten die Verbindungen $C_{40}H_{56}O_4I_2Hg_5 = (C_{10}H_{14}O)_4Hg_5I_2$ und $C_{50}H_{70}O_5I_2Hg_6 = (C_{10}H_{14}O)_5Hg_6I_2$ als Zwischenprodukte auf (M., STRUTHERS, *Soc.* **95**, 1787); die Verbindung $(C_{10}H_{14}O)_4Hg_5I_2$ liefert mit Brom bezw. Jod 3.3-Dibrom-d-campher bezw. 3.3-Dijod-d-campher (M.).

„Tricampherylstibinchlorid" $C_{30}H_{45}O_3Cl_2Sb = (C_{10}H_{15}O)_3SbCl_2$. *B.* Aus Antimontrichlorid und Natriumcampher in Toluol (MORGAN, MICKLETHWAIT, WHITBY, *Soc.* **97**, 35). — Krystalle (aus Benzol). F: 244° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +367,3° (in Chloroform; c = 1,2). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. In saurer Lösung ziemlich beständig. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge, Sodalösung oder wäßr. Ammoniak unter Bildung von Campher gespalten.

α-[d-Campho-d-glucuronsäure] $C_{16}H_{24}O_8$ *(S. 110).* Wird durch Emulsin in geringem Umfang gespalten (HÄMÄLÄINEN, *C.* **1910** I, 1443).

β-[d-Campho-d-glucuronsäure] $C_{16}H_{24}O_8$ *(S. 110).* Wird durch Emulsin in geringem Umfang gespalten (HÄMÄLÄINEN, *C.* **1910** I, 1443).

Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ *(S. 111).* Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 160—165° oder besser mit 20%iger Phosphorsäure auf 190—200° 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 284).

Funktionelle Derivate des d-Camphers.

[d-Campher]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}\langle{C:N\cdot OH \atop CH_2}$ *(S. 112).* Zur Darstellung aus Campher und Hydroxylamin vgl. LENZ, *Ar.* **249**, 293. — F: 117° (korr.) (L.), 119° (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2189; *J. pr.* [2] **89**, 216). Absorptionsspektrum: PURVIS, *Soc.* **107**, 644. Dampfdruck von Lösungen in Benzol bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 418. Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers: BERCZELLER, *Bio. Z.* **82**, 3. Wärmetönung bei der Auflösung in absol. Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 383. — Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel: ALOY, BRUSTIER, *Bl.* [4] **9**, 734. Campheroxim wird beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge nicht hydrolysiert (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1991). Der bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure oder konz. Schwefelsäure auf

Campheroxim entstehende Isoaminocampher (TIEMANN, *B.* **30**, 243, 321) ist als 6(oder 1[1])-Amino-campher *(vgl. Hptw. Bd. XIV, S. 17)* zu formulieren (F., HOWARD, *Soc.* **103**, 63; vgl. BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 281).

[d-Campher]-hydrazon $C_{10}H_{18}N_2 = C_8H_{14}<\substack{C:N\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2}$. *B.* Aus Campher und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (KISHNER, Ж. **43**, 587; *C.* **1911** II, 363) oder bei 180—190° im Einschlußrohr (WOLFF, *A.* **394**, 94; NAMETKIN, Ж. **47**, 410; *C.* **1916** I, 884). Durch Erhitzen von Campher-semicarbazon mit Natronlauge auf 110° (W.). Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf das Kaliumsalz des Pernitroso-d-camphers bei gewöhnlicher Temperatur (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1991). Aus der α- und der β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 150° (F., KUNZ, *Soc.* **105**, 1721). — Krystalle. F: 53—55° (K.), 54—55° (N.), ca. 55° (W.). Kp: 240—242° (N.); Kp_{33}: 143° (K.); Kp_{13}: 119—120° (W.). $[\alpha]_D$: —40,81° (in Äther; c = 10), —32,74° (in 90%igem Alkohol; c = 5,3) (K.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Wasser (W.). Geht an der Luft in ein Hydrat $C_{10}H_{18}N_2 + H_2O$ (F: 44°) über (W.). — Liefert bei der Hydrolyse mit 1 Mol Salzsäure Campher und Campherazin (K.), mit überschüssiger Salzsäure Campher (K.; W.). Campherazin entsteht auch bei der spontanen Zersetzung des Hydrats (W.). Gibt bei der Destillation mit KOH (K., Ж. **43**, 591; *C.* **1911** II, 363) oder mit KOH und platiniertem Ton (N.) oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 160—180° (W.) Camphan. Liefert beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Alkohol Tricyclen (MEERWEIN, VAN EMSTER, *B.* **53**, 1816; vgl. VOLLMANN, Dissertation [Jena 1915], S. 44). Beim Erwärmen mit Hydroxylaminacetat in alkoh. Lösung entsteht Campheroxim (F., K.). — $C_{10}H_{18}N_2 + HCl$. F: 180° (K., Ж. **43**, 587; *C.* **1911** II, 363). $[\alpha]_D$: —31,33° (in Wasser; c = 8,5). Leicht löslich in Wasser.

[d-Campher]-azin $C_{20}H_{32}N_2 = C_8H_{14}<\substack{C:N\cdot N:C \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad H_2C}>C_8H_{14}$ *(S. 115)*. *B.* Beim Kochen von Campherhydrazon mit 1 Mol Salzsäure (KISHNER, Ж. **43**, 588; *C.* **1911** II, 363). Aus dem Hydrat des Campherhydrazons durch spontane Zersetzung (WOLFF, *A.* **394**, 95). Aus Campher und Campherhydrazon bei 140° (W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (W.), 185—186° (K.). $[\alpha]_D$: —37,27° (in Methanol; c = 3,5), —19,25° (in Alkohol; c = 5,8), —14,18° (in Propylalkohol; c = 5,5), —90,06° (in Äther; c = 4), —92,33° (in Benzol; c = 5,7) (K.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser (W.). — Zersetzt sich bei der Destillation langsam unter Abspaltung von NH_3 und Bildung eines stickstoffhaltigen, bei 225—230° siedenden Öls (W.).

N-Acetyl-[d-campher]-hydrazon, [d-Campher]-acetylhydrazon $C_{12}H_{20}ON_2 = C_8H_{14}<\substack{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2}$. *B.* Aus Campherhydrazon und Acetanhydrid (WOLFF, *A.* **394**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (W.), 205° (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1732).

[d-Campher]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}<\substack{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2}$ *(S. 115)*. F: 247—248° (Zers.) (korr.) (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2189, 2209; *J. pr.* [2] **89**, 216, 239).

[d-Campher]-nitrimin, „Pernitroso-d-campher" $C_{10}H_{16}O_2N_2$ *(S. 115)*. Zur Konstitution vgl. FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1982.

a) Stabile Form *(S. 116)*. F: 42° (CASTELLANA, FERRERO, *G.* **40** II, 486). — {Mit eiskalter konz. Schwefelsäure .... scheidet sich Isocampher ab (ANGELI, RI., *G.* **26** II, 36)}; vgl. WALLACH, *A.* **379**, 217; **392**, 69). Wird durch alkoh. Ammoniak, wäßr.-alkoh. Natronlauge oder alkoh. Anilinlösung unter Bildung von Campher hydrolysiert (F., T., W., *Soc.* **99**, 1991). Gibt mit ½ Mol Hydrazinhydrat Campherazin (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 672).

b) Labile Form *(S. 116)*. Das Kaliumsalz liefert mit NOCl in Äther Campherchinonoxim-(3)-nitrimin-(2) (Syst. No. 668) (F., T., W., *Soc.* **99**, 1990); mit überschüssigem Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur Campherhydrazon (F., T., W., *Soc.* **99**, 1991), mit Benzoldiazoniumchlorid in neutraler oder schwach alkal. Lösung Campherchinon-phenylhydrazon-(3)-nitrimin-(2) (Syst. No. 1968) (F., T., W., *Soc.* **99**, 1985).

Substitutionsprodukte des d-Camphers.

Vgl. die Vorbemerkung im *Hptw. (S. 117)*. Über die Konstitution der β-Derivate vgl. ferner FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 63; WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 640; BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 279; LIPP, LAUSBERG, *A.* **436**, 274.

3-Chlor-d-campher $C_{10}H_{15}OCl = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CHCl}$.

a) *α*-Chlor-campher *(S. 117)*. Der Übergang in die zweite Krystallmodifikation erfolgt bei 70°; die oberhalb dieser Temperatur beständige Modifikation ist kubisch (WALLERANT, *C. r.* **158**, 1473). $[\alpha]_D^{20}$: +71,10° (in Benzol; c = 9,2), +91,8° (in CS_2; c = 9,4) (TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 720), +97° (in Alkohol; c = 5) (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1387); Rotationsdispersion in Benzol und CS_2: TSCH.; in Alkohol: L., ST. 1 g absol. Alkohol löst bei 20° 0,16 g (L., ST.). — Zur teilweisen Umwandlung in *α'*-Chlorcampher durch alkoh. Alkali vgl. L., ST., *Soc.* **107**, 1385, 1387.

S. 117, Z. 24 v. u. und S. 118, Z. 23 v. o. statt „[4] **2**" *lies „[4]* **2** *I*".

b) *α'*-Chlor-campher *(S. 118)*. *Darst.* Man löst 1 kg *α*-Chlor-campher in 1 l siedendem Alkohol (Reinigung durch Kochen mit KOH und Destillation), fügt 75 cm³ 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung zu, säuert nach $^1/_2$ Min. mit verd. Salzsäure an, kühlt mit Eiswasser und filtriert. Den ausgeschiedenen *α*-Chlor-campher behandelt man erneut mit entsprechenden Mengen Alkohol und Natriumäthylat; aus den vereinigten Filtraten scheidet man noch unveränderten *α*-Chlor-campher durch Abkühlen auf —18° aus und reinigt den *α'*-Chlorcampher durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfrieren bei —18° (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1385). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117°. $[\alpha]_D^{20}$: +35° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion in Alkohol: L., ST., *Soc.* **107**, 1387. 1 g Alkohol löst bei 18° 2,2 g; leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Geht auf Zusatz von etwas Natriumäthylat zur gesättigten alkoh. Lösung unter Wärmeentwicklung größtenteils in *α*-Chlor-campher über; das entstehende Isomerengemisch hat die gleiche Drehung wie das aus *α*-Chlor-campher in Alkohol auf Zusatz von Alkali entstehende. Bei der Einw. von Brom entsteht dasselbe Gemisch von *α*-Chlor-*α'*-brom-campher und *α'*-Chlor-*α*-brom-campher wie bei der Einw. von Brom auf *α*-Chlor-campher. Gibt mit siedender 50%iger Salpetersäure *α'*-Chlor-*α*-nitro-campher.

S. 118, Z. 32 und 40 v. o. statt „[4] **2**" *lies „[4]* **2** *I*".

1¹-Chlor-d-campher, *β*-Chlor-d-campher $C_{10}H_{15}OCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 119)*. Konstitution nach LIPP, Priv.-Mitt. — *B.* Aus Camphenglykolchlorhydrin (Ergw. Bd. VI, S. 52) und CrO_3 in Eisessig (HENDERSON, HEILBRON, HOWIE, *Soc.* **105**, 1371). — Gibt beim Kochen mit Zink und Alkohol Campher.

```
H2C — C(CH2Cl) — CO
 |      C(CH3)2     |
H2C — CH ———————— CH2
```

Oxim $C_{10}H_{16}ONCl = C_{10}H_{15}Cl{:}N\cdot OH$ *(S. 119)*. Prismen (aus Methanol). F: 142—143° (HENDERSON, HEILBRON, HOWIE, *Soc.* **105**, 1371).

Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_3Cl = C_{10}H_{15}Cl{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 220—221° (HENDERSON, HEILBRON, HOWIE, *Soc.* **105**, 1371).

3-Brom-d-campher, *α*-Brom-d-campher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CHBr}$ *(S. 120)*. *B.* Über Bildung durch Einw. von Chinidin auf inakt. 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) vgl. CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 563. — {Monotrop-dimorph .... (PADOA, *R. A. L.* [5] **13** I, 724; *G.* **35** I, 191)}; die stabile Form schmilzt bei 75°, die labile Form bei 45° (PA., ROTONDI, *R. A. L.* [5] **21** II, 627; *G.* **45** I, 51). Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. $[\alpha]_D^{20}$ in Methanol: +129,3° (c = 4,6); in CS_2: +141,8° (c = 10) (TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 720); $[\alpha]_D^{15}$ in Alkohol: +133,4° (p = 0,5), +138,3° (p = 18,7); in Aceton: +138,1° (p = 0,77), +146,3° (p = 48,6); in Äthylacetat: +139,1° (p = 0,46), +144,7° (p = 38,9); in Benzol: +116,2° (p = 0,47), +132,9° (p = 46,1) (PEACOCK, *Soc.* **107**, 1560); $[\alpha]_D^{18}$ in Acetophenon: +138,8° (c = 5) (C., *Ph. Ch.* **81**, 563); Rotationsdispersion in CS_2 und Methanol: TSCH. 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 18,5° 13,6 g (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Schmelzpunktskurve von Gemischen der stabilen und der labilen Form mit den entsprechenden Formen des *α*-Brom-l-camphers: PA., R., *R. A. L.* [5] **21** II, 627; *G.* **45** I, 52. Kryoskopisches Verhalten von Jod und Naphthalin in *α*-Brom-d-campher und in Gemischen mit *α*-Brom-l-campher: PA., R. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Alkohol, Aceton, Äthylacetat und Benzol: PEA., *Soc.* **107**, 1560. — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Wasser oder verd. Alkohol (KELBER, *B.* **50**, 308) oder beim Kochen mit Natrium in Gegenwart von Toluol (ANDRÉ, LEULIER, *C.* **1910** II, 996) das Brom quantitativ ab.

5(?)-Brom-d-campher („β-Pericyclocamphanon-hydrobromid") $C_{10}H_{15}OBr$, s. nebenstehende Formel. Ist das im *Hptw. (S. 162)* beschriebene Camphenonhydrobromid; zur Konstitution vgl. BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 137. — *B.* (Durch 2-tägiges Stehen .... (ANGELI, RIMINI, *B.* **28**, 819; *G.* **26** II, 49); B., H., *J. pr.* [2] **95**, 149). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 113—114°. $[\alpha]_D^{15}$: +13,23° (in Benzol; p = 12). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Campher.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $BrHC-CH-CH_2$ (?)

6 (oder 1[1])-Brom-d-campher, β-Brom-d-campher $C_{10}H_{15}OBr$, s. nebenstehende Formeln *(S. 123)*. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170° im Einschlußrohr β-Amino-campher (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 67).

$BrHC-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH-CH_2$ oder $H_2C-C(CH_2Br)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH-CH_2$

3-Chlor-3-brom-d-campher $C_{10}H_{14}OClBr = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CClBr\end{matrix}$ *(S. 124)*. Durch Einw. von Brom auf α-Chlor-campher oder α'-Chlor-campher entstehen gleich zusammengesetzte Gemische von α-Chlor-α'-brom-campher und α'-Chlor-α-brom-campher (F: 55—58°; $[\alpha]_D^{21}$: +52° in Chloroform) (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1387).

3.3-Dibrom-d-campher, α.α'-Dibrom-d-campher $C_{10}H_{14}OBr_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CBr_2\end{matrix}$ *(S. 125)*. *B.* Durch Einw. von Brom in Kaliumbromid-Lösung bei Gegenwart von HgO oder in Chloroform auf die Verbindungen $C_{10}H_{14}OHg_2I_2$, $(C_{10}H_{14}O)_3Hg_4I_2$ und $(C_{10}H_{14}O)_4Hg_5I_2$ (S. 80) (MARSH, *Soc.* **97**, 2412). Durch Einw. von Brom auf α.α'-Dijod-campher in Chloroform (M.). — F: 61°; Kp_{20}: ca. 175° (M.). $[\alpha]_D^{20}$: +40,52° (in CS_2; c = 10), +39,20° (in Benzol; c = 10,85); Rotationsdispersion in CS_2 und Benzol: TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 721.

3.6 (oder 3.1[1])-Dibrom-d-campher, α.β-Dibrom-d-campher $C_{10}H_{14}OBr_2$, s. nebenstehende Formeln *(S. 126)*. $[\alpha]_D^{20}$: +80,45° (in Benzol; c = 9,7); Rotationsdispersion in Benzol: TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 721.

$BrHC-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH-CHBr$ oder $H_2C-C(CH_2Br)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH-CHBr$

3-Jod-d-campher, α-Jod-d-campher $C_{10}H_{15}OI = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CHI\end{matrix}$ *(S. 127)*. $[\alpha]_D^{20}$: +147,3° (in Methanol; c = 9,4). Rotationsdispersion in Methanol: TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 720.

3.3-Dijod-d-campher, α.α'-Dijod-d-campher $C_{10}H_{14}OI_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CI_2\end{matrix}$ *(S. 128)*. *B.* Durch Einw. von Jod in Kaliumjodid-Lösung auf die Verbindungen $C_{10}H_{14}OHg_2I_2$ und $(C_{10}H_{14}O)_4Hg_5I_2$ (S. 80) (MARSH, *Soc.* **97**, 2410). — Krystalle (aus wäßr. Pyridin). F: 108°; zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunkts (M.). $[\alpha]_D^{20}$: +30,3° (in CS_2; c = 5,25), +30,5° (in Benzol; c = 5); Rotationsdispersion in CS_2 und Benzol: TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 721. — Zersetzt sich in feuchtem Zustand leicht (M.). Ist in Gegenwart von Alkalien beständig; wird durch siedende wäßrige Natronlauge nicht verändert (M.). Beim Leiten von Luft durch die Lösung in Chloroform entsteht Campherchinon (M.). Gibt mit Brom in Chloroform α.α'-Dibrom-d-campher (M.).

3-Nitro-d-campher $C_{10}H_{15}O_3N$.

a) Nitro-Form, α'-Nitro-d-campher (?) $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot NO_2\end{matrix}$ *(S. 128)*. *B.* Durch Oxydation von 1,8 g Isonitrosocampher in 20 cm³ Aceton mit einer Lösung von 1,1 g $KMnO_4$ in 100 cm³ Wasser (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1040). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (L., ST.). — Die Isomerisation zur aci-Form in den Lösungen in Benzol und Äthylenchlorid wird durch Licht nicht beeinflußt (L., COURTMAN, *Soc.* **103**, 1216). Liefert beim Kochen mit Formamid in Essigester das Ammoniumsalz und das linksdrehende Anhydrid der aci-Form (L., ST.).

b) aci-3-Nitro-d-campher, 3-Isonitro-d-campher $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C{<}\overset{O}{>}N\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:NO_2H\end{matrix}$ *(S. 129)*. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht

beim Kochen der Nitro-Form mit Formamid und Essigester (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1041). Das Natriumsalz des 3-Isonitro-camphers erhält man beim Mischen der heißen Lösungen von 276 g rohem Bromnitro-campher in 100 cm³ Alkohol und von 46 g Natrium in 400 cm³ Alkohol (L., ST., *Soc.* **107**, 1039). — aci-3-Nitro-campher bildet mit der d-Triäthylendiaminchromibase und der l-Triäthylendiaminrhodiumbase schwerlösliche, mit der l-Triäthylendiaminchromibase und der d-Triäthylendiaminrhodiumbase leicht lösliche Salze (WERNER, *B.* **45**, 867, 1232). — $NH_4C_{10}H_{14}O_3N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (L., ST.). $[\alpha]_{546}$: +384°; $[\alpha]_{578}$: +324° (in Wasser; c = 1,8). Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

Rechtsdrehendes Anhydrid des aci-3-Nitro-d-camphers $C_{20}H_{28}O_5N_2$ = $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C}$ $\overset{O}{\geq}$ $N\cdot O\cdot N$ $\overset{O}{\leq}$ ${}^{OC}_{C}\rangle C_8H_{14}$ (?) (*S. 130*). F: 193°; $[\alpha]_{546}$: +242°; $[\alpha]_{578}$: +204° (in Benzol; c = 1,3) (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1042).

Linksdrehendes Anhydrid des aci-3-Nitro-d-camphers $C_{20}H_{28}O_5N_2$ = $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C}$ $\overset{O}{\geq}$ $N\cdot O\cdot N$ $\overset{O}{\leq}$ ${}^{OC}_{C}\rangle C_8H_{14}$ (?). Zur Konstitution vgl. LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1042. — *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-d-campher mit Formamid in Essigester (L., ST., *Soc.* **107**, 1041). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. $[\alpha]_{546}$: —6°; $[\alpha]_{578}$: —4° (in Benzol; c = 1,3). — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Kalilauge Campherchinon.

3-Chlor-3-nitro-d-campher, α'-Chlor-α-nitro-d-campher $C_{10}H_{14}O_3NCl$ = $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CCl\cdot NO_2}$ (*S. 130*). *B.* Durch Kochen von α'-Chlor-campher mit 50%iger Salpetersäure (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1388). — F: 132°.

b) ***Linksdrehendes 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), l-Campher, Matricariacampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 134*). *V.* Im äther. Öl aus Salvia triloba L. (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1915**, 42). Im Ivaöl (von Achillea moschata L.) (SCH. & Co., *C.* **1912** I, 1716). — *B.* l-Campher entsteht nach NEAVE (*Soc.* **101**, 513) durch Leiten von d-Borneol über Kupfer bei 300° (vgl. indessen die Angaben über Bildung von d-Campher aus d-Borneol im *Hptw., S. 102*). — Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. 1 Tl. löst sich in 800 Tln. Wasser von Zimmertemperatur (JOACHIMOGLU, *Ar. Pth.* **80**, 265). Verhalten von Gemischen mit d-Campher bei der Destillation für sich und im Wasserdampfstrom: EVANS, *Soc.* **97**, 2234. Wärmetönung beim Auflösen in absol. Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 380. — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und CO_2 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser l-Camphocarbonsäure (FURNESS, PERKIN, *Soc.* **105**, 2024; vgl. BREDIG, BALCOM, *B.* **41**, 741). — Physiologisches Verhalten s. S. 79 bei d-Campher.

$$\begin{array}{lcl} H_2C & \text{—}C(CH_3)\text{—} & CO \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C & \text{—}CH\text{——} & CH_2 \end{array}$$

[l-Campher]-oxim $C_{10}H_{17}ON$ = $C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot OH}_{CH_2}$ (*S. 134*). Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers: BERCZELLER, *Bio. Z.* **82**, 3. Wärmetönung bei der Auflösung in absol. Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 383.

3-Brom-l-campher, α-Brom-l-campher $C_{10}H_{15}OBr$ = $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CHBr}$ (*S. 134*). *B.* Über Bildung durch Einw. von Chinin auf inakt. 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) vgl. CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 562. — Schmelzpunkt der stabilen Form: 75°, der labilen Form: 45°; Schmelzpunkte von Gemischen der stabilen und der labilen Form mit den entsprechenden Formen des α-Brom-d-camphers: PADOA, ROTONDI, *R. A. L.* [5] **21** II, 627; *G.* **45** I, 51. $[\alpha]_D^{18}$: —138,8° (in Acetophenon; c = 5) (C.).

c) ***Derivate des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2)*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel, ***von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch zu d-Campher oder zu l-Campher gehören.***

$$\begin{array}{lcl} H_2C & \text{—}C(CH_3)\text{—} & CO \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C & \text{—}CH\text{——} & CH_2 \end{array}$$

x-Chlor-campher $C_{10}H_{15}OCl$[1]. *B.* Durch Einw. von Wasser auf die Verbindung $C_{10}H_{16}+2CrO_2Cl_2$ (s. bei Bornylen, Ergw. Bd. V, S. 81) (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**,

[1]) Das Ausgangsmaterial ist aus nicht näher bezeichnetem käuflichen Borneol dargestellt, in dem nach SCHIMMEL & Co. (Priv.-Mitt.) d-Borneol oder l-Borneol vorgelegen haben kann.

1894). — Krystalle von schwachem, angenehmem Geruch (aus verd. Alkohol). F: 165°. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Camphersäure oxydiert. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150—160° im Einschlußrohr Campher.

Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_3Cl = C_{10}H_{15}Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 234—235° (Zers.) (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**, 1895). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

d) ***Inaktives 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), dl-Campher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 135)*.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH_2 \end{array}$$

B. (Aus dl-Camphen mit Chromsäure (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* **12**, 1756); LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 335). Aus den beiden stereoisomeren 2-Nitro-camphanen (Ergw. Bd. V, S. 51) durch Oxydation mit 2%iger alkalischer $KMnO_4$-Lösung bei 0° (NAMETKIN, Ж. **47**, 412; *C.* **1916** I, 884). — Campher entsteht aus Borneol beim Leiten über Kupfer bei 300° (ALOY, BRUSTIER, *Bl.* [4] **9**, 733; *C.* **1914** II, 712; vgl. NEAVE, *Soc.* **101**, 513), aus Borneol oder Isoborneol beim Erhitzen mit Nickel oder Kobalt in Gegenwart geringer Mengen NaOH auf 200—240° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 219043, 219044, 271147, 271157; *C.* **1910** I, 972; **1914** I, 1130; *Frdl.* **9**, 1174; **11**, 781, 782), beim Leiten von Sauerstoff durch eine mit etwas V_2O_5 versetzte Lösung in heißer Salpetersäure (AUSTERWEIL, D. R. P. 217555; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 1168), bei der Einw. von Chromsäuremischung in Gegenwart von CCl_4 (VERLEY, URBAIN, FEIGE, D. R. P. 220838; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **9**, 1167) oder Benzol (RUDER & Co., D. R. P. 250743; *C.* **1912** II, 1169; *Frdl.* **11**, 780), aus Isoborneol bei der Oxydation einer Lösung in Petroläther oder Benzol mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GOLUBEW, Ж. **41**, 1009; *C.* **1910** I, 30; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 157590; *C.* **1905** I, 309; *Frdl.* **7**, 766) oder bei der Behandlung einer Lösung in Benzol mit alkal. $KMnO_4$-Lösung unter gleichzeitiger elektrolytischer Oxydation (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 297019; *C.* **1917** I, 716; *Frdl.* **13**, 227). — Über die technische Darstellung von inakt. oder schwach aktivem Campher („synthetischem Campher") vgl. F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 73, 78; J. M. KLIMONT, Der technisch-synthetische Campher [Leipzig 1921], S. 113.

S. 135, Z. 13 v. u. statt „1750" lies „1550".

Über Polymorphie von synthetischem Campher vgl. WALLERANT, *C. r.* **158**, 598. F: 176—177° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 335), 177—178° (NAMETKIN, Ж. **47**, 412; *C.* **1916** I, 884), 178—179° (GOLUBEW, Ж. **41**, 1009; *C.* **1910** I, 30). Dampfdruck von synthetischem Campher zwischen 18,2° (0,49 mm) und 65° (7,86 mm): DATIN, *Ann. Physique* [9] **5**, 237. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. Synthetischer Campher löst sich bei Zimmertemperatur in 600 Tln. Wasser (ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 202), in 800 Tln. Wasser (JOACHIMOGLU, *Ar. Pth.* **80**, 266). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: I., *Ar. Pth.* **75**, 219. Wärmetönung bei der Auflösung von dl-Campher in absol. Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 380. Magnetische Rotationsdispersion von dl-Campher in Methanol: DARMOIS, *A. ch.* [8] **22**, 586. — Physiologisches Verhalten s. S. 79 bei d-Campher. — Prüfung des synthetischen Camphers: G. BONWITT in LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. IV [Berlin 1924], S. 652; Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 128.

dl-Campher-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$ *(S. 135)*. F: 117—118° (NAMETKIN, Ж. **47**, 413; *C.* **1916** I, 884), 120° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 335). Wärmetönung beim Auflösen in absol. Alkohol: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 384.

dl-Campher-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$. Krystalle (aus Methanol). F: 232—233° (Zers.) (NAMETKIN, Ж. **47**, 413; *C.* **1916** I, 884).

dl-Campher-nitrimin, „Pernitroso-dl-campher" $C_{10}H_{14}O_2N_2$ *(S. 136)*. F: 32° (CASTELLANA, FERRERO, *G.* **40** II, 486).

3-Brom-dl-campher, α-Brom-dl-campher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CHBr\end{smallmatrix}$ *(S. 136)*.

B. Durch Zersetzung von inakt. 3-Brom-campher-carbonsäure-(3); Geschwindigkeit dieser Reaktion in Acetophenon und Äthylbenzoat bei 40°, 60° und 70° und bei Gegenwart von Basen bei 40°: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 547. — Einfluß auf die Löslichkeit von Äthylbenzoat in Wasser: C., *Ph. Ch.* **81**, 457. Kryoskopisches Verhalten in Acetophenon: C., *Ph. Ch.* **81**, 551.

50. ***1.7.7 - Trimethyl - bicyclo - [1.2.2] - heptanon - (3), Camphanon-(3), β-Campher, Epicampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH_2 \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CO \end{array}$$

a) ***Linksdrehendes 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3), l-Epicampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Entspricht konfigurativ dem d-Campher; vgl. BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2195; *J. pr.* [2] **89**, 223. — *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid durch Erhitzen oder besser durch Umsetzung mit Natriummethylat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit p-Toluolsulfochlorid (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2206; *J. pr.* [2] **89**, 233). Aus dem Hydrazid der d-Bornylen-carbonsäure-(3) durch Umsetzung mit salpetriger Säure, Kochen des Azids mit Alkohol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (B., HILBING, *Ch. Z.* **35**, 765; B., P., *Soc.* **103**, 2203; *J. pr.* [2] **89**, 235). Aus d-Camphan-carbonsäure-(3) durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5, Brom, Alkohol, Kaliumacetat und Eisessig und methylalkoholischer Kalilauge und Oxydation der so erhaltenen Camphanol-(3)-carbonsäure-(3) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung, CrO_3 in Wasser oder mit PbO_2 in Eisessig (B., P., *Soc.* **103**, 2199; *J. pr.* [2] **89**, 236). — Der Geruch erinnert an Campher und an Camphenilon (B., P., *J. pr.* [2] **89**, 216). F: 183,5—184° (korr.) (B., P., *J. pr.* [2] **89**, 238). Kp: 213,1—213,4° (B., H., *Ch. Z.* **35**, 765). $[\alpha]_D^{19}$: —58,21° (in Benzol; c = 13) (B., P., *Soc.* **103**, 2208; *J. pr.* [2] **89**, 238); $[\alpha]_D^{20}$: —45,53° (in Methanol; c = 9,7), —63,23° (in CS_2; c = 8,5) (TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 720); Rotationsdispersion in CS_2 und Methanol: TSCH. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; rotiert auf der Wasseroberfläche (B., P., *Soc.* **103**, 2208). — Wird durch verd. $KMnO_4$-Lösung kaum angegriffen; gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,27) auf 115° im Einschlußrohr d-Camphersäure (B., H., *Ch. Z.* **35**, 765; B., P., *Soc.* **103**, 2208; *J. pr.* [2] **89**, 238). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol l-Epiborneol (B., P., *Soc.* **103**, 2222; *J. pr.* [2] **89**, 254). Liefert mit Brom bei Wasserbadtemperatur 2-Brom-l-epicampher (B., P., *Soc.* **103**, 2209; *J. pr.* [2] **89**, 240). Gibt in Äther mit Natriumamid und Isoamylnitrit α- und β-Isonitrosoepicampher (Syst. No. 668) (B., P., *Soc.* **103**, 2210; *J. pr.* [2] **89**, 240). Reagiert nicht mit Blausäure (B., P., *Soc.* **103**, 2210; *J. pr.* [2] **89**, 240). Gibt bei der Umsetzung mit Natriumamid und CO_2 in Benzol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser l-Epicampher-carbonsäure-(2), bei der Umsetzung mit Natrium und CO_2 in Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser l-Epicampher-carbonsäure-(2), l-Epiborneol und Epicampherpinakon (Ergw. Bd. VI, S. 456) (B., P., *Soc.* **103**, 2213; *J. pr.* [2] **89**, 243). — Physiologische Wirkung: B., P., *Soc.* **103**, 2195; *J. pr.* [2] **89**, 224; vgl. LEYDEN, VON DEN VELDEN, *Ar. Pth.* **80**, 33.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C:N\cdot OH}$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 103—104° (BREDT, HILBING, *Ch. Z.* **35**, 765; B., PERKIN, *Soc.* **103**, 2208; *J. pr.* [2] **89**, 239). $[\alpha]_D$: +100,5° (in Benzol; c = 6,3) (B., P.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., P.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238° (Zers.) bei raschem Erhitzen (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2209; *J. pr.* [2] **89**, 239; vgl. B., HILBING, *Ch. Z.* **35**, 765). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

2-Brom-l-epicampher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}\langle{}^{CHBr}_{CO}$. *B.* Aus l-Epicampher und Brom bei 100° (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2209; *J. pr.* [2] **89**, 240). Beim Erhitzen von 2-Brom-l-epicampher-carbonsäure-(2) auf 150° (B., P., *Soc.* **103**, 2216; *J. pr.* [2] **89**, 246). — Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 133—134°. $[\alpha]_D$: —86,6° (in Äthylacetat; c = 3,6). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in kaltem Petroläther, schwerer in Alkohol.

b) ***Rechtsdrehendes 1.7.7 - Trimethyl - bicyclo - [1.2.2] - heptanon-(3), d-Epicampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Entspricht konfigurativ l-Campher. *B.* Aus l-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid durch Umsetzung mit Natriummethylat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit p-Toluolsulfochlorid (FURNESS, PERKIN, *Soc.* **105**, 2026). — F: 182°. $[\alpha]_D$: +58,4° (in Benzol).

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH_2 \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CO \end{array}$$

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C:N\cdot OH}$. F: 103°; $[\alpha]_D$: —98,9° (in Benzol) (F., P., *Soc.* **105**, 2026).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$. F: 237—238° (F., P., *Soc.* **105**, 2026).

c) ***Inakt. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3), dl-Epicampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gleichen Teilen d- und l-Epicampher in Methanol (FURNESS, PERKIN, *Soc.* **105**, 2026). Aus dl-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid durch Umsetzung mit Natriummethylat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit p-Toluolsulfochlorid (F., P.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 180° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Petroläther.

$$\begin{array}{lll} H_2C & —C(CH_3)— & CH_2 \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C & —CH——— & CO \end{array}$$

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C:N\cdot OH}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—100° (F., P., *Soc.* **105**, 2026).

2-Brom-dl-epicampher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}\langle{}^{CHBr}_{CO}$. *B.* Aus dl-Epicampher und Brom (F., P., *Soc.* **105**, 2026). — Warzen (aus Petroläther). F: 135°.

51. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6), Isocamphon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{lll} OC & —CH— & C(CH_3)_2 \\ | & CH_2 & | \\ H_2C & —CH— & CH\cdot CH_3 \end{array}$$

a) ***Höherschmelzendes Isocamphon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isocamphon bei der Oxydation der aus Isocamphan und verd. Salpetersäure bei 140—145° entstehenden Nitroverbindungen $C_{10}H_{17}O_2N$ mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (NAMETKIN, ABAKUMOWSKAJA, Ж. **47**, 420; *C.* **1916** I, 885). — Campherähnlich riechende, sehr flüchtige Krystalle. F: 91—92°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 196—197° (N., A., Ж. **47**, 420; *C.* **1916** I, 885).

b) ***Niedrigerschmelzendes Isocamphon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. *B.* s. o. — Campherähnlich riechende, sehr flüchtige Krystalle. F: 63—64°; Kp_{757}: 217—218° (NAMETKIN, ABAKUMOWSKAJA, Ж. **47**, 420; *C.* **1916** I, 885).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 195° (N., A., Ж. **47**, 421; *C.* **1916** I, 885).

52. ***2.2-Dimethyl-3-formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphenilanaldehyd und Isocamphenilanaldehyd*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{lll} H_2C & —CH— & C(CH_3)_2 \\ | & CH_2 & | \\ H_2C & —CH— & CH\cdot CHO \end{array}$$

a) ***Camphenilanaldehyd*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C_7H_9\cdot CHO$ *(S. 137)*. *B.* Über Entstehung von Camphenilanaldehyd bei der Oxydation von Isocamphan mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung vgl. LIPP, *A.* **382**, 273, 290. Aus der Verbindung $C_{10}H_{16} + 2CrO_2Cl_2$ (s. bei Bornylen, Ergw. Bd. V, S. 81) bei der Einw. von Wasser (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**, 1891). Bei der Oxydation von Camphenilanol (Ergw. Bd. VI, S. 54) mit Chromsäure (HEND., SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 1716). Bildung des Oxims s. bei diesem. — F: 71—72°; Kp: 192—193° (HEND., HEIL.). — Geht an der Luft in Camphenilansäure und etwas Isocamphenilansäure über; ein Gemisch von Camphenilansäure und Isocamphenilansäure entsteht auch bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (HEND., HEIL.). Liefert mit Semicarbazid das Semicarbazon des Isocamphenilanaldehyds (HEND., HEIL.; vgl. LIPP, *A.* **382**, 290).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C_7H_9\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von linksdrehendem ω-Nitro-camphen mit Aluminiumamalgam und Äther (LIPP, *A.* **399**, 252). — Zähes Öl. Kp_{12}: 134—135°. — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Krystallpulver. F: 90—92°. Gibt beim Aufbewahren Chlorwasserstoff ab.

b) ***Isocamphenilanaldehyd*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C_7H_9\cdot CHO$ *(S. 137)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Camphen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 60° (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **99**, 1546). Aus Camphenglykolchlorhydrin (Ergw. Bd. VI, S. 52) beim Kochen mit wäßriger oder methylalkoholischer Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Äther (HEND., HEILBRON, HOWIE, *Soc.* **105**, 1370; vgl. SLAWIŃSKI, *C.* **1906** I, 137). Aus Camphenilanaldehyd durch Umsetzung mit Semicarbazid und Zerlegung des Semicarbazons mit verd. Säuren (HEND., HEILBRON, *Soc.* **99**, 1892). — Wachsartige Krystalle von charakteristischem Geruch. F: 69—70°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther; mit Wasserdampf leicht flüchtig (HEND., S.). — Oxydiert sich an der Luft rasch zu Isocamphenilansäure (HEND., S.; HEND., HEIL., *Soc.* **99**, 1893).

Semicarbazon des Isocamphenilanaldehyds $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C_7H_9\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid auf Isocamphenilanaldehyd (HENDERSON,

SUTHERLAND, *Soc.* **99**, 1546) oder auf Camphenilanaldehyd (HEND., HEILBRON, *Soc.* **99**, 1892; vgl. LIPP, *A.* **382**, 291). — Prismen (aus Methanol), Tafeln (aus Essigester oder verd. Alkohol). F: 191—192° (HEND., S.), 193° (korr.) (L., *A.* **399**, 254). Leicht löslich in heißem Methanol (HEND., S.). — Gibt mit verd. Schwefelsäure Isocamphenilanaldehyd (HEND., HEIL.).

53. ***Dihydroisocarvoncampher*** $C_{10}H_{16}O$ (bicyclisch; zur Konstitution vgl. SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **26** II, 242; *G.* **48** I, 60). — *B.* Aus Isocarvoncampher (S. 105) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium (S., *R. A. L.* [5] **28** II, 74; *G.* **47** I, 158). — Gelbliches, nach Fenchon riechendes Öl. Kp: 224°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Lävulinsäure. Bildet ein flüssiges Oxim.

54. ***Aldehyd*** $C_{10}H_{16}O = C_9H_{15}\cdot CHO$ ***aus dem äther. Öl von Seseli Bocconi.*** *V.* Im ätherischen Öl von Seseli Bocconi (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **22** II, 118; *G.* **44** I, 53). — *B.* Durch Oxydation des in demselben Öl vorkommenden, nicht isolierten Alkohols $C_{10}H_{18}O$ mit Chromsäure (F., S., *R. A. L.* [5] **22** II, 120; *G.* **44** I, 55). — Scharf riechendes Öl. Kp_{755}: 202°. D: 0,9169. n_D^{11}: 1,4586. $[\alpha]_D$: —7,15° (in Lösung).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_9H_{15}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). Schmilzt unscharf bei 148—158° (F., S., *R. A. L.* [5] **22** II, 120; *G.* **44** I, 55). $[\alpha]_D$: —8,64° (in Alkohol; c = 2,8).

55. ***Ketone*** $C_{10}H_{16}O$ ***aus Santolinaöl (α-, β- und γ-Santolinenon)*** s. bei Santolinaöl, Syst. No. 4728.

56. ***Aldehyd*** $C_{10}H_{16}O = C_9H_{15}\cdot CHO$ ***aus Pinen (S. 137).*** *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Pinen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 40—60° (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **101**, 2290).

57. ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$ ***aus Campher.*** *B.* Bei mehrmonatiger Belichtung einer Lösung von Campher in verd. Alkohol, neben anderen Verbindungen (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1344; *R. A. L.* [5] **19** I, 535). — Kp: 203—204°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Oxydation mit $KMnO_4$ und mit Chromsäure eine Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (s. u.).

Säure $C_{10}H_{16}O_5$. *B.* s. o. — Prismen (aus Wasser oder Essigester). F: 133—134° (C., S., *B.* **43**, 1345; *R. A. L.* [5] **19** I, 536). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_5$.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 151° bis 152° (C., S., *B.* **43**, 1345; *R. A. L.* [5] **19** I, 535).

58. ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Bei der Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Bernsteinöl (Ergw. Bd. VI, S. 54) mit Chromsäure (KÁROLYI, *B.* **47**, 1021). — Nicht isoliert.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 232° (K.). 1 g löst sich in 10—12 cm^3 Methanol.

7. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$.

1. ***1-Isovaleryl-cyclohexen-(1), Isobutyl-[cyclohexen-(1)-yl]-keton*** $C_{11}H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH}>C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Cyclohexen mit Isovalerylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 180° (DARZENS, ROST, *C. r.* **151**, 758). — Kp: 233°; Kp_7: 128—130°.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = C_6H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 180° (D., R., *C. r.* **151**, 758).

2. ***1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexen-(6)-on-(5),*** 1-Methyl-3-[3²-methopropyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{11}H_{18}O = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——CH_2}{C(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 137).* Liefert mit 1 Mol Semicarbazid das Semicarbazon (s. u.), mit 2 Mol Semicarbazid das Semicarbazon des 1-Semicarbazino-1-methyl-3-isobutyl-cyclohexanons-(5) (?) (Syst. No. 2079) (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1931, 1935; *C.* **1914** I, 1653).

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_6(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 163—167° (Zers.) (M., Ж. **45**, 1931; *C.* **1914** I, 1653).

3. ***1.1-Dimethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4)*** $C_{11}H_{18}O = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C(CH_3)_2}{CO——CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4), 1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4) $C_{11}H_{16}OCl_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C(CH_3)(CHCl_2)}{CO————CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn

man das bei der Einw. von Isopropylmagnesiumbromid auf 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (S. 98) erhaltene Reaktionsprodukt auf 160° erhitzt (v. AUWERS, *B.* **49**, 2407). — Prismen (aus Petroläther). F: 84°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt mit Brom in CS_2 ein bei 139—141° schmelzendes Dibromid (?). Liefert mit 2 Mol Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge eine Verbindung $C_{25}H_{26}O_2Cl_2$ (Nadeln; F: 173°). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 185°.

Oxime $C_{11}H_{17}ONCl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C_6H_5(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Das höherschmelzende Oxim (Nadeln aus Methanol; F: ca. 142°) entsteht aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4) und freiem Hydroxylamin in Methanol; das niedrigerschmelzende Oxim (Prismen aus verd. Methanol; F: 120—121°) bildet sich aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4) und Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol (v. AUWERS, *B.* **49**, 2408). Beide Oxime sind löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

Semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_3Cl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C_6H_5(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 191—196° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (v. AUWERS, *B.* **49**, 2407).

4. ***1.1-Dimethyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(2)*** $C_{11}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CO \cdot CH}{>}C \cdot CH(CH_3)_2$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) $C_{11}H_{16}OCl_2 = {CHCl_2 \atop CH_3}{>}C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CO—CH}{>}C \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 138).* Bei der Einw. von siedender alkoholischer Kalilauge entsteht neben α-Terpinen (AUWERS, VON DER HEYDEN, *B.* **42**, 2420) 5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexadien-(1.5)-carbonsäure-(1) (?) (AU., HINTERSEBER, *B.* **48**, 1374).

5. ***1.5-Dimethyl-2-isopropenyl-cyclohexanon-(6), Methyldihydrocarvon*** $C_{11}H_{18}O = CH_3 \cdot HC{<}{CO \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 —— CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoff auf Oxymethylendihydrocarvon (Syst. No. 668) bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Methanol (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 628). — Kp: 226—227°.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_7(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3):CH_2$. F: 168° (K., SCH., *J. pr.* [2] **88**, 630).

6. ***1.1.3-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(2 oder 3), 2.2.6-Trimethyl-Δ⁶ (oder Δ⁵)-tetrahydroacetophenon*** $C_{11}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C{<}{CH_2 ———— CH_2 \atop C(CO \cdot CH_3):C(CH_3)}{>}CH_2$ oder $(CH_3)_2C{<}{CH_2 ———— CH_2 \atop CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)}{>}CH$ *(S. 138). B.* {Aus 1.1.3-Trimethyl-2-äthylon-cyclohexanol-(3) . . . (LESER, *C. r.* **149**, 1081}; *A. ch.* [8] **26**, 252). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1.3-Trimethyl-2-[α-oxy-äthyl]-cyclohexen-(2 oder 3) (Ergw. Bd. VI, S. 55, 642). Entfärbt Brom in Chloroform-Lösung. Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid.

7. ***1-Methyl-3 (oder 4)-isopropyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) (?)*** $C_{11}H_{18}O$ =
$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot HC —— C \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3\end{array} \text{ oder } \begin{array}{l}H_2C —— C \cdot CO \cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3\end{array}$$
(?). *B.* Bei der Ozonspaltung des durch Erhitzen von 1-Methyl-1-[α-oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan mit $ZnCl_2$ entstehenden Kohlenwasserstoffgemisches (MEERWEIN, *A.* **405**, 165). — Schwach gelbliche, jononartig riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 116°. D_4^{20}: 0,914. n_D^{20}: 1,4772.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186° (M., *A.* **405**, 165). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

8. ***1.2.4-Trimethyl-3-isopropyl-cyclopenten-(1)-on-(5), Methylisothujon***
$$C_{11}H_{18}O = \begin{array}{l}CH_3 \cdot C —— CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3\end{array}$$
B. Durch Reduktion von Oxymethylenisothujon (Syst. No. 668) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 627). Aus Methylisothujon-oxalsäureäthylester beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (K., BLENDERMANN, *J. pr.* [2] **88**, 260; vgl. B., D. R. P. 266520; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1182). — Kp: 229—230°; Kp_{11}: 103—105°. — Gibt kein Semicarbazon.

9. ***1.1.2.2-Tetramethyl-3-isopropyliden-cyclobutanon-(4)*** $C_{11}H_{18}O$ =
$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C—C(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2C:C—CO\end{array}$$
B. Aus 1.1.2.2-Tetramethyl-3.4-diisopropyliden-cyclobutan bei auf-

einanderfolgender Oxydation mit $KMnO_4$ und mit Chromsäure (**Mereshkowski**, Ж. **45**, 1964; *C.* **1914** I, 1815). — Kp_{20}: 104—105°.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C:C_4(CH_3)_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 229—230° (Zers.) (M., Ж. **45**, 1964; *C.* **1914** I, 1815).

10. ***Monocyclische Ketone*** $C_{11}H_{18}O$ ***von ungewisser Struktur.*** Zwei Ketone $C_{11}H_{18}O$ (Kp: 204—206° und Kp: 212—213°) entstehen bei der Ozonspaltung des aus 1.2.2.3-Tetramethyl-1-[α-oxy-äthyl]-cyclopentan durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ erhaltenen Kohlenwasserstoff-Gemisches (**Meerwein**, *A.* **417**, 273). Das Gemisch der beiden Ketone entfärbt Brom und $KMnO_4$ und liefert ein unscharf bei 214° schmelzendes Semicarbazon. Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol wird nur ein Teil des Ketongemisches reduziert; der gesättigte Anteil des Hydrierungsprodukts liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 170—175°.

11. ***2-Formyl-dekahydronaphthalin, 2-Formyl-dekalin, Dekahydro-β-naphthaldehyd*** $C_{11}H_{18}O = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CHO \\ H_2\dot{C}\cdot CH_2\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation der Säure $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot C\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH\cdot CO_2H \\ H_2\dot{C}\cdot CH_2\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$ (Syst. No. 2574) unter vermindertem Druck (**Darzens**, **Leroux**, *C. r.* **154**, 1813). — Flüssigkeit von aromatischem, etwas campherartigem Geruch. Kp_3: 95—96°. — Oxydiert sich an der Luft ziemlich leicht.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 178—179° (D., L., *C. r.* **154**, 1813).

12. ***1.7.7-Trimethyl-2-formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphancarbonsäurealdehyd*** („Camphanaldehyd", „Hydropinencarbonsäurealdehyd") $C_{11}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 139*). *B.* {Man kocht die Magnesiumverbindung aus Pinenhydrochlorid .... (**Houben**, **Doescher**, *B.* **40**, 4578}; **43**, 3436). Man behandelt das bei der Wasserabspaltung aus Homofenchylalkohol oder Homoborneol entstehende Gemisch von α-Methyl-camphen und 2-Methylencamphan (Ergw. Bd. V, S. 90) mit Chromylchlorid in CS_2 und zersetzt die entstandene Chromylchloridverbindung mit einem Gemisch von Wasser, Äther und schwefliger Säure (**Ruzicka**, *Helv.* **1**, 122). — Nadeln (durch Sublimation). F: 127° (R.), 131° (H., D., *B.* **43**, 3437). — Geht an der Luft in Camphan-carbonsäure-(2) über (H., D.).

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CH\cdot CHO \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \quad\quad | \\ H_2C—CH——CH_2 \end{array}$$

Oxim $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CH:N\cdot OH$ (*S. 139*). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Camphan-carbonsäure-(2)-nitril (**Houben**, **Doescher**, *B.* **43**, 3437).

13. ***1.3.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Methyl-campher, α-Methyl-d-campher*** $C_{11}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 139*). *B.* Durch Hydrierung von α-Methylen-d-campher in Gegenwart von Nickel in 70%igem Alkohol (**Rupe**, **Akermann**, **Takagi**, *Helv.* **1**, 469) oder von α-Chlormethylen-d-campher in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (**Kötz**, **Schaeffer**, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 636; J. D. **Riedel**, D. R. P. 266405; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1184). In geringer Menge bei der Hydrierung von Oxymethylencampher in Gegenwart von Palladiummohr in Eisessig (K., Sch., *J. pr.* [2] **88**, 626) oder in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol (R., A., T.). — Der durch Einw. von Methyljodid auf Natrium-d-campher erhaltene 3-Methylcampher (**Haller**, **Bauer**, *C. r.* **148**, 1645; *A. ch.* [9] **8**, 125) ist ein Gemisch von rechtsdrehendem und inaktivem 3-Methyl-campher (H., B., *C. r.* **156**, 1504; *A. ch.* [9] **8**, 136). — F: 37,5—38,5° (R., A., T.). Kp: 214—215° (K., Sch., *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 637); $Kp_{8,5}$: 88—89° (R., A., T.).

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \quad\quad | \\ H_2C—CH——CH\cdot CH_3 \end{array}$$

Oxim $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{array}{l} C:N\cdot OH \\ \dot{C}H\cdot CH_3 \end{array}$ (*S. 140*). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 50—60° rechtsdrehendes α-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-propionsäurenitril (**Haller**, **Bauer**, *C. r.* **156**, 1505; *A. ch.* [9] **8**, 140; vgl. **Glover**, *Soc.* **93**, 1299).

3¹-Chlor-3-methyl-d-campher, α-Chlormethyl-d-campher $C_{11}H_{17}OCl = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{array}{l} CO \\ \dot{C}H\cdot CH_2Cl \end{array}$. *B.* Aus α-Oxymethyl-d-campher durch Einw. von Chlorwasserstoff oder Thionylchlorid (**Rupe**, **Akermann**, **Takagi**, *Helv.* **1**, 459). — Blättchen (aus Alkohol). F: 53—54°. Kp_{14}: 125—127°.

3¹-Brom-3-methyl-d-campher, α-Brommethyl-d-campher $C_{11}H_{17}OBr = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH \cdot CH_2Br}$ *(S. 140)*. *B.* Zur Bildung aus α-Methylen-d-campher und HBr vgl. RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* **1**, 466. Aus α-Oxymethyl-d-campher und PBr_3 (R., A., T., *Helv.* **1**, 458). — Angenehm riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65,5—66°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit Natrium in Äther α.β.Di-[campheryl-(3)]-äthan (R., A., *Helv.* **2**, 227). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Methylen-d-campher (MINGUIN, *C. r.* **136**, 752; R., A., T., *Helv.* **1**, 468) und andere Produkte (R., A., T.).

3.3¹-Dibrom-3-methyl-d-campher, α-Brom-α-brommethyl-d-campher $C_{11}H_{16}OBr_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CBr \cdot CH_2Br}$ *(S. 140)*. *B.* Zur Bildung aus α-Methylen-d-campher und Brom vgl. RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* **1**, 467. — F: 108—109°.

14. ***1.4.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 4-Methyl-campher*** $C_{11}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRÜSSOWA, Ж. **60**, 274; *A.* **459**, 152; BREDT-SAVELSBERG, BUCHKREMER, *B.* **64**, 600. — *B.* Aus 4-Methyl-isoborneol (Ergw. Bd. VI, S. 56) durch Oxydation (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 100), zweckmäßig mit konz. Salpetersäure (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **50**, 260; *A.* **432**, 219). — F: 167—168° (B.), 168—168,5° (N., CH.). Kp_{767}: 213—213,5° (N., CH.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in Wasser; rotiert auf der Wasseroberfläche (N., CH.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Methyl-borneol (N., CH.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-C(CH_3)-CH_2 \end{array}$$

Oxim $C_{11}H_{19}ON = C_{11}H_{18}:N \cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—127° (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 100), 131—132° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **50**, 260; *A.* **432**, 220).

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = C_{11}H_{18}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 251° (Zers.) (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **50**, 260; *A.* **432**, 220), 255° (Zers.) (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 100).

8. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{20}O$.

1. ***1.1.3.4-Tetramethyl-2-isopropyl-cyclopenten-(3)-on-(5), Dimethylisothujon*** $C_{12}H_{20}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot C(CH_3)}{(CH_3)_2C \text{———} CO} > C \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Isothujon mit Natriumamid in Äther und Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid (HALLER, *C. r.* **157**, 967). — Kp_{19}: 120—122° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Xylol-Lösung eine geringe Menge eines in verd. Schwefelsäure löslichen Produkts.

2. ***1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopenten-(3), Desoxymesityloxyd*** $C_{12}H_{20}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot C(CH_3)_2} > C \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 141)*[1]. *B.* Über Bildung bei der elektrolytischen Reduktion von Mesityloxyd vgl. LAW, *Soc.* **101**, 1017, 1545.

3. ***1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2), 2-Oxo-dicyclohexyl*** $C_{12}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Oxydation von flüssigem 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) mit Chromsäuregemisch (GUERBET, *C. r.* **155**, 1158). Durch Reduktion von 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanon-(2) bezw. 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* **381**, 102). — Kp_{54}: 176—178° (G.); Kp_{13}: 137° (W.). D^{18}: 0,978; n_D^{18}: 1,4887 (W.). — Wird durch CrO_3 in Eisessig zu δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure oxydiert (W.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol festes 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (W.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 149—150° (G.).

Oxim $C_{12}H_{21}ON = C_6H_{11} \cdot C_6H_9:N \cdot OH$. F: 100° (WALLACH, *A.* **381**, 103), 102° (GUERBET, *C. r.* **155**, 1158). — Geht beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure in das Lactam der ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure (Syst. No. 3180) über (W., *A.* **389**, 169).

Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3 = C_6H_{11} \cdot C_6H_9:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schmilzt unscharf bei 203° (WALLACH, *A.* **381**, 103).

---

[1]) Ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von VOGEL (*Soc.* **1927**, 595) als 1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(4) $C_{12}H_{22}O_2$ erkannt worden.

4. ***1-Methyl-3-[2-methyl-cyclopentyl]-cyclopentanon-(2), 2'-Oxo-2.3'-dimethyl-dicyclopentyl*** $C_{12}H_{20}O$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 & OC\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{——}CH\cdot HC & \text{——}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Neben kleineren Mengen 1-Methyl-cyclopentanol-(2) beim Leiten von 1-Methyl-cyclopentanon-(2) und Wasserstoff über Nickel bei 150° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 598). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp: 239—241°. D^{16}: 0,9238. n_D^{16}: 1,4724. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (G., T., *Bl.* [4] **13**, 599).

5. ***1-Methyl-2-[3-methyl-cyclopentyl]-cyclopentanon-(3) oder 1-Methyl-3-[3-methyl-cyclopentyl]-cyclopentanon-(4), 5-Oxo-2.3' (oder 3.3')-dimethyl-dicyclopentyl*** $C_{12}H_{20}O$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 & OC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}CH\cdot HC & \text{——}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 & OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ H_2C\text{——}CH\cdot HC & \text{——}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Neben wenig 1-Methyl-cyclopentanol-(3) beim Leiten von inakt. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Wasserstoff über Nickel bei 150° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 592). Durch Hydrierung von 5-Oxo-2.3'(oder 3.3')-dimethyl-dicyclopentyliden in Gegenwart von Platin (T., G., *C. r.* **169**, 64). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp: 245—246°; D^{16}: 0,9365; n_D^{16}: 1,4700 (G., T.). Kp_{50}: 155°; D^{15}: 0,947; n_D^{15}: 1,470 (T., G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Oxim $C_{12}H_{21}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. Krystalle. Schmilzt bei 75—100° (G., T., *Bl.* [4] **13**, 593). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (G., T., *Bl.* [4] **13**, 593; T., G., *C. r.* **169**, 64).

6. ***2-Acetyl-dekahydronaphthalin, 2-Acetyl-dekalin, Methyl-β-dekalyl-keton*** $C_{12}H_{20}O$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation der Säure $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot C\overset{}{<_O>}C(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2574) (DARZENS, LEROUX, *C. r.* **154**, 1814). — Flüssigkeit von etwas campherartigem Geruch. Kp_3: 94—95°.

Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 240—241° (Zers.) (D., L., *C. r.* **154**, 1814).

7. ***2.2.4 (oder 2.4.4)-Trimethyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Dimethylthujon*** $C_{12}H_{20}O$ = $\begin{matrix} OC\text{—}C(CH_3)_2\text{—}C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot HC\text{——}CH\text{——}CH_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} OC\text{—}CH(CH_3)\text{—}C\cdot CH(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2C\text{——}CH\text{——}CH_2 \end{matrix}$[1]. *B.* Durch zweimalige Behandlung von β-Thujon mit Natriumamid und mit Methyljodid (HALLER, *C. r.* **157**, 966). — Kp_{12}: 92—94°. D_4^{15}: 0,916. $[\alpha]_D$: —19° 45'. — Bildet kein Oxim. Einw. von Natriumamid: H.

8. ***1.7.7-Trimethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Äthyl-d-campher, α-Äthyl-d-campher*** $C_{12}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 142*). *B.* Aus Natriumcampher und Äthyljodid in siedendem Benzol; Ausbeute 45—50% (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 755; *A. ch.* [9] **9**, 190). — Kp_{14}: 108°. D_4^0: 0,927. $[\alpha]_D^{15}$: +44° 40' (in Alkohol; c = 16), +45° 29' (in Alkohol; c = 28). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Äthyl-borneol.

$$\begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

Oxim $C_{12}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix} C:N\cdot OH \\ CH\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Rhombische Prismen (aus Alkohol). F: 93° (H., L., *C. r.* **158**, 759; *A. ch.* [9] **9**, 228). Kp_{11}: 145°. $[\alpha]_D^{18}$: +45° 54' (in Alkohol; c = 2,1), +46°10' (in Alkohol; c = 3). Löslich in Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure rechtsdrehendes α-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-buttersäurenitril (H., L., *A. ch.* [9] **9**, 232).

[1]) Vgl. S. 8, Anm. 2.

9. ***1.3.3.7.7-Pentamethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3.3-Dimethyl-d-campher, α.α-Dimethyl-d-campher*** $C_{12}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 142)*. *B.* (Entsteht neben weniger α-Methyl-campher .... (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1644); *A. ch.* [9] **8**, 125). — n_α^{25}: 1,4694; n_D^{25}: 1,4719; n_β^{25}: 1,4779; n_γ^{25}: 1,4829; $[\alpha]_D^{25}$: +97° 50′ (unverd.); $[\alpha]_D^{25}$: +92,27° (in absol. Alkohol) (H., B., *A. ch.* [9] **8**, 128). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

9. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$.

1. ***1-Önanthoyl-cyclohexen-(1), n-Hexyl-[cyclohexen-(1)-yl]-keton*** $C_{13}H_{22}O = H_2C<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Cyclohexen mit Önanthsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 180° (DARZENS, ROST, *C. r.* **151**, 758). — Kp: 274—275°; Kp_5: 140—141°.

Semicarbazon $C_{14}H_{25}ON_3 = C_6H_9 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. F: 145° (D., R., *C. r.* **151**, 759).

2. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butyl]-cyclohexen-(2), Dihydrojonon*** $C_{13}H_{22}O = H_2C<\frac{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{CH_2 \cdot C(CH_3)}>C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Einheitlichkeit vgl. RUZICKA, *Helv.* **2**, 358. — *B.* Aus β-Jonon und 1 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (SKITA, *B.* **45**, 3313). — Kp_{12}: 126—129°. — Gibt bei weiterer Reduktion Tetrahydrojonon.

3. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butyl]-cyclohexen-(3), Dihydrojonon*** $C_{13}H_{22}O = H_2C<\frac{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{CH : C(CH_3)}>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Einheitlichkeit vgl. RUZICKA, *Helv.* **2**, 358. — *B.* Aus α-Jonon und 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (SKITA, *B.* **45**, 3313). — Schwach nach Cedernholz riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 121—122°. — Gibt bei weiterer Reduktion Tetrahydrojonon.

4. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-α-butenyl]-cyclohexan, Dihydrojonon*** $C_{13}H_{22}O = H_2C<\frac{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}>CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 142)*. *B.* Aus 2.2.6-Trimethyl-hexahydrobenzaldehyd und Aceton in weinsaurer Lösung (SKITA, *B.* **45**, 3315). Aus α-Jonon durch Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol und Oxydation des so erhaltenen Alkohols mit Chromsäure in Eisessig (?) (RUZICKA, *Helv.* **2**, 360). — Der Geruch erinnert an Jonon. Kp_{14}: 124—125° (SK.), 130—132° (R.).

Semicarbazon $C_{14}H_{25}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot CH : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 166—168° (RUZICKA, *Helv.* **2**, 360).

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-propyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Propyl-d-campher, α-Propyl-d-campher*** $C_{13}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 143)*. *B.* Aus Campher durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und von Propyljodid in Toluol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 757; *A. ch.* [9] **9**, 214). — Kp_{11}: 116°. D_0^0: 0,942. $[\alpha]_D^{15}$: +60° 57′ (in Alkohol; c = 9,9). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Propyl-borneol.

$H_2C—C(CH_3) \cdot CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Oxim $C_{13}H_{23}ON = C_8H_{14}<\frac{C:N \cdot OH}{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3}$. Krystalle. F: 79° (H., L., *C. r.* **158**, 759; *A. ch.* [9] **9**, 243). $[\alpha]_D^{15}$: +54° 50′ (in Alkohol; c = 8). Löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure rechtsdrehendes α-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-valeriansäurenitril (H., L., *A. ch.* [9] **9**, 244).

6. ***1.3.7.7-Tetramethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Methyl-3-äthyl-d-campher*** $C_{13}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und von Äthyljodid auf 3-Methyl-d-campher in Xylol bei ca. 160° (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 756; *A. ch.* [9] **9**, 202). — Flüssig. Kp_{11}: 112—114°. D_0^0: 0,964. $[\alpha]_D^{15}$: +98° 39′ (in Alkohol; c = 20), +99° 54′ (in Alkohol; c = 32). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Methyl-3-äthyl-borneol. Wird durch Natriumamid in Xylol bei 180° zum Amid der rechtsdrehenden 1.2.2-Trimethyl-3-sek.-butyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) aufgespalten.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——C(CH_3) \cdot C_2H_5$

10. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{24}O$.

1. *1-Methyl-5-butyl-2-acetonyl-cyclohexen-(1 oder 2), [2-Methyl-4-butyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-aceton* $C_{14}H_{24}O$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2-CH_2}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-5-butyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2)-chlorid und Methylmagnesiumjodid bei —10° (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 775). — Kp_{10}: 135—136°.

Semicarbazon $C_{15}H_{27}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_7(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 206° (D., R., *C. r.* **153**, 775).

2. *1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(2), 2'-Oxo-2.3'-dimethyl-dicyclohexyl* $C_{14}H_{24}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH_2}>CH\cdot HC<\substack{CO\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(2) und Wasserstoff in Gegenwart von Platin (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1170). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{35}: 166—169°. D^{13}: 0,9748. n_D^{13}: 1,4974. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanol-(2). — Bildet kein Semicarbazon. Das Oxim ist ölig.

3. *1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(4), 6-Oxo-3.4'-dimethyl-dicyclohexyl* $C_{14}H_{24}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot HC<\substack{CO-CH_2\\CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4) und Wasserstoff in Gegenwart von Platin (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1169). — Kp_{50}: 170—175°. D^{24}: 0,947. n_D^{24}: 1,4852.

Oxim $C_{14}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_8(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle. F: 123—124° (G., T., *C. r.* **169**, 1169).

4. *1-Methyl-2 (oder 4)-[3-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(3)* $C_{14}H_{24}O = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot HC<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\CO-CH_2}>CH_2$ oder $H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Selbstkondensation und nachfolgende katalytische Hydrierung (WALLACH, *A.* **389**, 177). — Kp_{12}: 146—148°. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig eine Oxocarbonsäure $C_{14}H_{24}O_3$ (Syst. No. 1284).

Oxim $C_{14}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_8(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 95—96° (W., *A.* **389**, 177).

Semicarbazon $C_{15}H_{27}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_8(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163° (W., *A.* **389**, 177).

5. *1.7.7-Trimethyl-3.3-diäthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3.3-Diäthyl-d-campher* $C_{14}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Äthyl-d-campher durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Äthyljodid in Xylol bei 160° (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 756; *A. ch.* [9] **9**, 194). — Flüssig. Zeigt keinen Camphergeruch. Kp_{14}: 132—133°. D_0^0: 0,969. $[\alpha]_D^{15}$: +90° 30' (in Alkohol; c = 5,3), +91° 21' (in Alkohol; c = 7,4). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3.3-Diäthylborneol. Wird durch überschüssiges Natriumamid in siedendem Xylol zu Diäthylcampholsäureamid (Syst. No. 893) aufgespalten.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-C(C_2H_5)_2 \end{array}$$

11. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$.

1. *1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexanon-(6)*, „Isoamyldihydrocarvon" $C_{15}H_{26}O = CH_3\cdot HC<\substack{CO-CH_2\\CH(C_5H_{11})\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Linksdrehende Form. *B.* Neben anderen Verbindungen aus d-Carvon und Isoamylmagnesiumjodid (SEMMLER, JONAS, OELSNER, *B.* **50**, 1838). — Kp_{10}: 144—148°. D^{20}: 0,9022. n_D^{20}: 1,4769. α_D^{20}: —8°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol rechtsdrehendes 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(6).

Oxim $C_{15}H_{27}ON = C_{15}H_{26}{:}N\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 135° (S., J., OE., *B.* **50**, 1839).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-isoamyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Isoamyl-d-campher, α-Isoamyl-d-campher*** $C_{15}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 144*). *B.* Durch Reduktion von 3-Isoamyliden-d-campher mit Natriumamalgam in Methanol, wobei die Lösung durch Essigsäure neutral gehalten wurde (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 47). — Kp_{14}: 140° (korr.). D_4^{20}: 0,9197. n_α^{20}: 1,4677; n_D^{20}: 1,4702; n_β^{20}: 1,4761; n_γ^{20}: 1,4810. $[\alpha]_D^{20}$: +66,78° (ohne Lösungsmittel), +42,34° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., I.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\;|\quad\;\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH \text{———} CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

12. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{28}O$.

1. ***1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyl]-cyclopentanon-(4), 5-Oxo-3.3'-diisopropyl-dicyclopentyl*** $C_{16}H_{28}O$ =

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ \qquad H_2C \text{———} CH_2\;\; OC \text{———} CH_2 \end{array}$$

B. Aus 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4) und Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Methanol (WALLACH, *A.* **414**, 224). — Erstarrt in einem Eis-Kochsalz-Gemisch zu Krystallen. Kp_{11}: 157° bis 165°.

Oxim $C_{16}H_{29}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot C_5H_6({:}N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Zersetzt sich von 120° an, schmilzt bei 136° (W., *A.* **414**, 224).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3.3-dipropyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3.3-Dipropyl-d-campher*** $C_{16}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge durch Behandlung von 3-Propyl-d-campher mit Natriumamid in Cumol bei 200° und darauf mit Propyljodid in Cumol bei 250° (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 757; *A. ch.* [9] **9**, 216). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 157°. $[\alpha]_D^{17}$: +53° 13′ (in Alkohol; c = 6); +54° 21′ (in Alkohol; c = 8,3). — Bildet kein Oxim.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\;|\quad\;\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH \text{———} C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2 \end{array}$$

13. Cycloheptadecen-(1)-on-(10), Zibeton $C_{17}H_{30}O = \begin{array}{l} HC\cdot[CH_2]_7 \\ \;\,\| \\ HC\cdot[CH_2]_7 \end{array}\!\!>\!CO$ [1].

V. Im Zibet (Sekret von Viverra Zibeta) (SACK, *Ch. Z.* **39**, 538; D. R. P. 279313; *C.* **1914** II, 1173; *Frdl.* **12**, 559). — Krystallinische Masse von feinem moschusartigem Geruch. Erstarrungspunkt: 32,5°. $Kp_{741,5}$: 342°; Kp_{17}: 204—205°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Oxim $C_{17}H_{31}ON = C_{17}H_{30}{:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 92° (SACK, *Ch. Z.* **39**, 538; D. R. P. 279313; *C.* **1914** II, 1173; *Frdl.* **12**, 559).

Semicarbazon $C_{18}H_{33}ON_3 = C_{17}H_{30}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 187° (SACK, *Ch. Z.* **39**, 538; D. R. P. 279313; *C.* **1914** II, 1173; *Frdl.* **12**, 559). 100 Tle. Alkohol lösen in der Kälte 0,2 Tle., bei Siedetemperatur 5 Tle.

14. 1-Lauryl-cyclohexen-(1), Undecyl-[cyclohexen-(1)-yl]-keton

$C_{18}H_{32}O = H_2C\!<\!\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH \end{array}\!\!\gg\! C\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Cyclohexen mit Laurylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 180° (DARZENS, ROST, *C. r.* **151**, 759). — Etwas zähflüssig. Siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 342—343°; Kp_6: 209—211°.

Semicarbazon $C_{19}H_{35}ON_3 = C_6H_9\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. F: 125° (D., R., *C. r.* **151**, 759).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] RUZICKA, *Helv.* **9**, 230.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Oxo-Verbindungen C_6H_6O.

Unter diese Gruppe fallen die Derivate des Cyclohexadien-(1.3)-ons-(5) (Formel I) und des Cyclohexadien-(1.4)-ons-(3) (Formel II). Die hierher gehörigen Ketohalogenide (durch Halogenierung von Phenolen gewonnen), Chinitrole und analoge Verbindungen sind in der Literatur, häufig ohne überzeugende Argumente, bald o-chinoid (Formel I), bald p-chinoid (Formel II) formuliert worden. Im folgenden sind diese Verbindungen ohne Rücksicht auf mögliche Analogien unter denjenigen Formeln registriert worden, die die Autoren ihnen gegeben haben, da eine endgültige Klärung nur von weiteren experimentellen Untersuchungen zu erwarten ist.

I. $HC<^{CH\cdot CH}_{CH_2\cdot CO}>CH$ II. $HC<^{CH\cdot CO}_{CH_2\cdot CH}>CH$

1. ***Cyclohexadien-(1.4)-on-(3)*** $C_6H_6O = H_2C<^{CH:CH}_{CH:CH}>CO$.

Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Hexachlorphenol", „Pentachlorphenolchlor" $C_6OCl_6 = Cl_2C<^{CCl:CCl}_{CCl:CCl}>CO$ *(S. 144)*. *B.* Beim Chlorieren von p-Jod-phenol in unreinem (zu Chlorierungen benutztem) CCl_4 bei 50—60° (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 977). — {Bei schneller Abkühlung der Schmelze .... (SCHAUM, *A.* **308**, 36}; SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 192). F: 107° (B., McC.). — Gibt bei der Einw. von Kaliumjodid Pentachlorphenol (B., McC.).

2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Tribromphenolbrom" $C_6H_2OBr_4 = Br_2C<^{CH:CBr}_{CH:CBr}>CO$ *(S. 146)*. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser auf 2.4.6-Tribrom-phenol oder Salicylaldehyd (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* **248**, 116, 122). Bei mehrtägiger Einw. eines großen Überschusses von Bromwasser auf p-Kresol, 2.6-Dibrom-p-kresol (OH=1), 1.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol (AU., B., *Ar.* **248**, 116, 124). — Schmilzt bezw. zersetzt sich je nach den Bedingungen zwischen 118° und 149° (LEWIS, *Soc.* **81**, 1001; OLIVIER, *R.* **28**, 355; AU., B., *Ar.* **248**, 117). Läßt sich nach AU., B. unzersetzt aus Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren.

2. Derivat des ***Cyclohexadien-(1.3)-ons-(5)*** $C_6H_6O = HC<^{CH:CH}_{CH\cdot CH_2}>CO$ oder des ***Cyclohexadien-(1.4)-ons-(3)*** $C_6H_6O = H_2C<^{CH:CH}_{CH:CH}>CO$.

2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.3)-on-(5) $C_6H_2OCl_4 = ClC<^{CH:CCl}_{CH\cdot CCl_2}>CO$ oder **2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)** $C_6H_2OCl_4 = Cl_2C<^{CH:CCl}_{CH:CCl}>CO$, **„Trichlorphenolchlor"** *(S. 147)*. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol bei der Einw. von Chlor in Eisessig bei 15°, neben anderen Produkten (KING, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 225). Durch Einw. von Chlor auf die aus Anisol oder Phenetol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhaltene und mit Wasser verd. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2030).

2. Oxo-Verbindungen C_7H_8O.

1. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(5)*** $C_7H_8O = HC<^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH}>C\cdot CH_3$.

2.4.6.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(5) $C_7H_4OBr_4 = BrC<^{CO\cdot CBr_2}_{CH\cdot CBr}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol und Bromkalk in Essigsäure (FOSTER, Dissertation Marburg [1898], S. 25; vgl. FRIES, VOLK, *A.* **379**, 102). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 134° (Zers.) (Fo.), 143° (FR., V.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig (Fo.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (Fo.).

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(6)*** $C_7H_8O = HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH\cdot CH}>C\cdot CH_3$.

Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol aus 4.6-Dichlor-o-kresol (OH = 1) $C_7H_4O_6N_2Cl_2 = HC<^{CCl(NO_2)\cdot C(OH)(O\cdot NO_2)}_{CCl\text{———————}CH}>C\cdot CH_3$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. bei 4.6-Dichlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 174 [1]).

[1]) Vgl. jedoch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von FRIES, OEHMKE (*A.* **462**, 6).

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol (OH = 1) $C_7H_5O_6N_2Cl_3 = ClC{<}{CCl(NO_2)\cdot C(OH)(O\cdot NO_2) \atop CCl \text{———————} CH}{>}C\cdot CH_3$ [NO_2 ist —NO_2 oder —O·NO] s. bei 4.5.6-Trichlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 175[1]).

Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 4.5.6-Tribrom-o-kresol (OH = 1) $C_7H_5O_6N_2Br_3 = BrC{<}{CBr(NO_2)\cdot C(OH)(O\cdot NO_2) \atop CBr \text{———————} CH}{>}C\cdot CH_3$ [NO_2 ist —NO_2 oder —O·NO] s. bei 4.5.6-Tribrom-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 177[1]).

Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol aus 4.5-Dichlor-o-kresol (OH = 1) $C_7H_5O_8N_3Cl_2 = ClC{<}{C(NO_2)_2\cdot C(OH)(O\cdot NO_2) \atop CCl \text{———————} CH}{>}C\cdot CH_3$ [NO_2 ist —NO_2 oder —O·NO] s. bei 4.5-Dichlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 174[1]).

3. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)*** $C_7H_8O = HC{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CH_2}{>}C\cdot CH_3$.

2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_7H_3OCl_5 = ClC{<}{CO\cdot CCl \atop CCl\cdot CCl_2}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim längeren Einleiten von Chlor in eine Lösung von Thymol in wenig CCl_4 in Gegenwart von Jod bei 60° oder in Gegenwart von Eisen bei gewöhnlicher Temperatur (CROWTHER, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 547). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Kresol in wenig 90%iger Essigsäure bei 100° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 373). — Schwach gelblichgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 92° (CR., McC.), 89—90° (v. W., Z.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser (CR., McC.; v. W., Z.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. W., Z.). — Liefert mit KI in essigsaurer oder alkoh. Lösung quantitativ 2.4.5.6-Tetrachlor-m-kresol (CR., McC.). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 100° 3.5.6-Trichlor-toluchinon (CR., McC.).

2.4.5.6.6.1¹-Hexachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_7H_2OCl_6 = ClC{<}{CO\cdot CCl \atop CCl\cdot CCl_2}{>}C\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Kresol in Eisessig (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 371). — Riecht campherartig. Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 117°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

4. Derivate des ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-ons-(6)*** $C_7H_8O = HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH\cdot CH}{>}C\cdot CH_3$ oder des ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ons-(6)*** $C_7H_8O = HC{<}{CH\cdot CO \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot CH_3$.

2.3.4.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) $C_7H_3OCl_5 = ClC{<}{CCl_2\cdot CO \atop CCl\cdot CCl}{>}C\cdot CH_3$ oder **2.3.3.4.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)** $C_7H_3OCl_5 = ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CCl_2\cdot CCl}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.3.4.5.5-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(6) beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol (ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* **394**, 11). — Campherartig riechende gelbliche Nadeln (aus Methanol oder Ameisensäure). F: 64°. Kp_{15}: 165°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert in Eisessig bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol.

3.5.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) $C_7H_5OBr_3 = HC{<}{CBr_2\cdot CO \atop CBr\cdot CH}{>}C\cdot CH_3$ oder **3.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)** $C_7H_5OBr_3 = HC{<}{CBr\cdot CO \atop CBr_2\cdot CH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-o-kresol (OH = 1) und Bromkalk in Essigsäure (JANNEY, *A.* **398**, 367 Anm., 368). — Gelbe Prismen (aus Benzin), die bald verwittern. F: 110° (Zers.). — Liefert beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure 4.5.6-Tribrom-o-kresol (OH = 1).

5. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6)*** $C_7H_8O = HC{<}{CH\cdot CO \atop CH:CH}{>}CH\cdot CH_3$.

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 3.4.6-Trichlor-o-kresol (OH = 1) $C_7H_5O_6N_2Cl_3 = HC{<}{CCl\cdot C(OH)(O\cdot NO_2) \atop CCl \text{=======} CCl}{>}C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist —NO_2 oder —O·NO] s. bei 3.4.6-Trichlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 175[1]).

[1]) Vgl. jedoch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von FRIES, OEHMKE (*A.* **462**, 6).

Salpetersäure - tetrachlor - methylchinitrol aus **3.4.5.6 - Tetrachlor - o - kresol** $C_7H_4O_6N_2Cl_4 = ClC{<}{}^{CCl\cdot C(OH)(O\cdot NO_2)}_{CCl=\!=\!=\!=CCl}{>}C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. bei 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 175[1]).

Salpetersäure - tribrom - methylchinitrol aus **3.4.6 - Tribrom - o - kresol** (OH = 1) $C_7H_5O_6N_2Br_3 = HC{<}{}^{CBr\cdot C(OH)(O\cdot NO_2)}_{CBr=\!=\!=\!=CBr}{>}C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. bei 3.4.6-Tribrom-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 177[1]).

6. *1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)* $C_7H_8O = OC{<}{}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}CH\cdot CH_3$.

1.3.5 - Tribrom - 1 - methyl - cyclohexadien - (2.5) - on - (4) $C_7H_5OBr_3 = OC{<}{}^{CBr:CH}_{CBr:CH}{>}CBr\cdot CH_3$. *B.* Bei 3—4-stdg. Einw. von einem geringen Überschuß an Bromwasser auf p-Kresol, neben 2.6-Dibrom-p-kresol (OH = 1) (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* **248**, 123; vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 6, 16). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus wasserhaltigem Aceton). F: 102—105°. — Liefert bei der Einw. von siedendem Alkohol oder Aceton oder von Reduktionsmitteln 2.6-Dibrom-p-kresol. Geht bei mehrtägiger Einw. eines großen Überschusses an Bromwasser in 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Tribromphenolbrom") über.

3. Oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. *1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6)* $C_8H_{10}O = HC{<}{}^{CH\cdot CO}_{CH:CH}{>}C(CH_3)_2$.

1[1].1[1]-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6), 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) $C_8H_8OCl_2 = HC{<}{}^{CH\cdot CO}_{CH:CH}{>}C(CHCl_2)\cdot CH_3$ *(S. 149).* Kp_{10}: 109°; $D_4^{16,6}$: 1,2808 (unterkühlt); $D_4^{22,5}$: 1,2700 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 82). $n_\alpha^{16,6}$: 1,5351; $n_D^{16,6}$: 1,5403; $n_\beta^{16,6}$: 1,5543 (unterkühlt); $n_\alpha^{22,5}$: 1,5277; $n_D^{22,5}$: 1,5328; $n_\beta^{22,5}$: 1,5466 (AU., EI.). — Liefert bei Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Palladium 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) (v. AU., LANGE, *A.* **401**, 317); selbst in alkal. Lösung wird das Chlor nur teilweise abgespalten (BUSCH, STÖVE, *B.* **49**, 1069).

Semicarbazon $C_9H_{11}ON_3Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4(CHCl_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 149).* Ist nach AUWERS (*B.* **49**, 2410) zu streichen.

2. *1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)* $C_8H_{10}O = OC{<}{}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C(CH_3)_2$.

1[1].1[1]-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_8H_8OCl_2 = OC{<}{}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C(CHCl_2)\cdot CH_3$ *(S. 149).* Kp_{10}: 137°; $D_4^{16,6}$: 1,2590; $n_\alpha^{16,6}$: 1,5296; $n_D^{16,6}$: 1,5342; $n_\beta^{16,6}$: 1,5461 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 70). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(4) (v. AUWERS, LANGE, *A.* **401**, 311). Bei Behandlung mit Wasserstoff in alkal. Lösung bei Gegenwart von fein verteiltem Palladium und wiederholter Erneuerung des Katalysators findet eine fast quantitative Abspaltung des Chlors als HCl statt (BUSCH, STÖVE, *B.* **49**, 1069). Liefert bei der Einw. von Chlor je nach den Reaktionsbedingungen 5.6-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) und die beiden 2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanone-(4) (AU., *B.* **44**, 795). Gibt mit Propylmagnesiumhalogenid und mit Benzylmagnesiumchlorid die entsprechenden tertiären Alkohole; bei der Umsetzung mit Isopropylmagnesiumbromid konnte der tertiäre Alkohol nicht gewonnen werden; beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 160° entstanden 1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4), 4[2].4[2]-Dichlor-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol und ein Produkt, das mit konz. Schwefelsäure einen Aldehyd $C_{11}H_{14}O$ (Syst. No. 640) lieferte (v. AUWERS, *B.* **49**, 2390, 2398). — Liefert ein bei 196° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon (v. AU.).

Oxim $C_8H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_4(CHCl_2):N\cdot OH$. Blättchen (aus Petroläther). F: 65° bis 66°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. AUWERS, *B.* **49**, 2409).

3.1[1].1[1]-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_8H_7OCl_3 = OC{<}{}^{CCl:CH}_{CH:CH}{>}C(CHCl_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge oder beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat (AUWERS,

[1]) Vgl. Anm. S. 97.

B. **44**, 795). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 67°. Kp_{22}: 189,5—190°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Semicarbazon $C_9H_{10}ON_3Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_3Cl(CHCl_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 181—182°; ziemlich löslich in den meisten Lösungsmitteln (AUWERS, *B.* **44**, 796).

3.5.1¹.1¹-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3.5-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_8H_6OCl_4 = OC<\begin{smallmatrix}CCl:CH\\CCl:CH\end{smallmatrix}>C(CHCl_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(4) beim Kochen mit Wasser, Erhitzen mit Kaliumacetat und Essigsäure oder Erwärmen mit alkoh. Alkalilauge (AUWERS, *B.* **44**, 799). — Nadeln. F: 97°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. — Reagiert nicht mit Semicarbazid. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 2.6-Dichlor-p-kresol (OH = 1).

3. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(3)*** $C_8H_{10}O = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_8O_3NBr_3 = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CBr:CBr\\CBr\cdot CO\end{smallmatrix}>C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist —NO_2 oder —O·NO] s. bei 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, Ergw. Bd. VI, S. 245[1]).

Salpetersäure-tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_7O_6N_2Br_3 = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CBr=\!=\!=\!=CBr\\CBr\cdot C(OH)(O\cdot NO_2)\end{smallmatrix}>C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist —NO_2 oder —O·NO] s. bei 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, Ergw. Bd. VI, S. 246[1]).

4. 1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_{12}O = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\CH=\!=\!=CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_{10}OCl_2 = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\CH=\!=\!=CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$ *(S. 150)*. Liefert bei der Einw. von überschüssigem Chlor 5.6-Dichlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (AUWERS, *B.* **44**, 805).

5.1¹.1¹-Trichlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_9OCl_3 = OC<\begin{smallmatrix}CCl=\!=\!=CH\\C(CH_3):CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$. *B.* Aus 5.6-Dichlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) bei der Einw. von alkoh. Natronlauge bei ca. 50° oder beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat (AUWERS, *B.* **44**, 806). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 56°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

5. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptadien-(4.6)-on-(3), Eucarvon*** $C_{10}H_{14}O = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\\ \| \\ HC\cdot CH:CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$ *(S. 151)*. *B.* Aus Cyancaron $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH\\CO\text{———————}CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$ beim Destillieren mit Kalilauge unter Zusatz von $FeCl_3$ (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 15). — Kp_{22}: 99—100° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 81); Kp_{10}: 88° (v. AUWERS, *A.* **415**, 164), 80—82° (RUPE, KERKOVIUS, *B.* **44**, 2704). $D_4^{14,9}$: 0,9517 (AU., EI.); $D_4^{21,3}$: 0,9479 (v. AU.). $n_\alpha^{17,6}$: 1,5049; $n_D^{17,6}$: 1,5104; $n_\beta^{17,6}$: 1,5250; $n_\gamma^{17,6}$: 1,5394 (AU., EI.); $n_\alpha^{21,3}$: 1,5034; $n_D^{21,3}$: 1,509; $n_\beta^{21,3}$: 1,5234; $n_\gamma^{21,3}$: 1,5379 (v. AU.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium Tetrahydroeucarvon (WALLACH, *A.* **381**, 67). Zur Reduktion von Eucarvon mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge vgl. WALLACH, *A.* **403**, 102. Bewahrt man das aus Eucarvon und siedender ätherischer $CH_3\cdot MgI$-Lösung entstehende Reaktionsgemisch 12 Stdn. auf, zersetzt es dann mit verd. Schwefelsäure und destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab, so entsteht 1.1.3.4-Tetramethyl-cycloheptatrien-(2.4.6) oder 1.1.4-Trimethyl-3-methylen-cycloheptadien-(4.6); derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch, wenn man das Reaktionsprodukt aus Eucarvon und $CH_3\cdot MgI$, ohne es längere Zeit aufzubewahren, mit Acetanhydrid und Natriumacetat kocht (RUPE, KERKOVIUS, *B.* **44**, 2704); läßt man ein

[1]) Vgl. Anm. S. 97.

Gemisch aus Eucarvon und Methyljodid zu Magnesium in siedendem, einige Tropfen Methyljodid enthaltendem Äther hinzufließen und destilliert den Äther nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches ab, so erhält man außerdem noch zwei Ketone $C_{22}H_{36}O_2$ (Syst. No. 671a) (R., K.).

Eucarvoxim $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_3C_7H_5{:}N\cdot OH$ *(S. 152)*. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol je nach den Reaktionsbedingungen hauptsächlich Tetrahydroeucarvoxim oder β-Dihydroeucarvoxim (WALLACH, *A.* **403**, 88, 91).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_7H_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 152)*. F: 186—188° (RUPE, KERKOVIUS, *B.* **44**, 2703).

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C{<}{CH\cdot CO \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$.

2.6.6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_{10}H_{11}OCl_3 = CH_3\cdot C{<}{CCl\cdot CO \atop CCl_2\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. Ist identisch mit der im *Hptw. Bd. VI, S. 540* als x.x.x-Trichlor-thymol beschriebenen Verbindung (CROWTHER, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 538). — *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Thymol oder 2.4-Dichlor-thymol (CR., MCC., *Soc.* **103**, 543). Durch Sulfurieren von Thymol und Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung der Sulfonsäuren (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2034). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 63° (CR., MCC.). Leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Äther, Essigsäure und heißem Alkohol (CR., MCC.). — Wird beim Erwärmen mit Alkalilauge zersetzt (CR., MCC.). Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 100° 2.4.6-Trichlor-m-kresol (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 158; CR., MCC.). Liefert mit KI in Eisessig 2.4-Dichlor-thymol (CR., MCC.).

2.5.6.6.4[1]-Pentachlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), 2.5.6.6-Tetrachlor-1-methyl-4-[α-chlor-isopropyl]-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_{10}H_9OCl_5 = CH_3\cdot C{<}{CCl\cdot CO \atop CCl_2\cdot CCl}{>}C\cdot CCl(CH_3)_2$. Ist identisch mit der im *Hptw. Bd. VI, S. 540* als x.x.x.x.x-Pentachlor-thymol beschriebenen Verbindung (CROWTHER, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 540). — *B.* In geringer Menge beim mehrstündigen Einleiten von Chlor in eine Lösung von Thymol in viel CCl_4 oder Eisessig bei Gegenwart von Jod (CR., MCC., *Soc.* **103**, 545). — Nadeln (aus Petroläther). F: 95°. — Wird beim Erwärmen mit Alkalilauge langsam zersetzt. Macht aus Kaliumjodid in heißer alkoholischer Lösung Jod frei. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° 2.4.5.6-Tetrachlor-m-kresol.

6-Chlor-2.5.6-trinitro-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_{10}H_{10}O_7N_3Cl = CH_3\cdot C{<}{C(NO_2)\text{———}CO \atop CCl(NO_2)\cdot C(NO_2)}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von NO_2 auf 4-Chlor-thymol in Chloroform bei —20° (ROBERTSON, BRISCOE, *Soc.* **101**, 1970). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: ca. 105° (Zers.).

3. ***4-Isopropyl-1-formyl-cyclohexadien-(1.5), p-Menthadien-(1.5)-al-(7), $\Delta^{1.5}$-Dihydrocuminaldehyd*** $C_{10}H_{14}O = OHC\cdot C{<}{CH:CH \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form *(vgl. S. 152)*. *B.* Präparate von zweifelhafter Einheitlichkeit entstehen bei der Einw. von Essigsäure auf das rohe Nitrosochlorid des d-β-Phellandrens (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **20** II, 326, 388; *G.* **43** I, 394; **46** I, 121; vgl. F., SANNA, *G.* **41** I, 811). — Kp_{15}: 136—140°; D^{13}: 0,98; n_D: 1,528 (F., SE., *R. A. L.* [5] **20** II, 326, 390; *G.* **43** I, 396)[1]). Optisches Drehungsvermögen: F., SE., *G.* **46** I, 121. — Oxydation mit Silberoxyd: F., SE., *R. A. L.* [5] **20** II, 391. Einw. von konz. Kalilauge: F., SE., *G.* **46** I, 121. Liefert ein bei 123—126° schmelzendes Phenylhydrazon und ein bei 127—129° schmelzendes p-Brom-phenylhydrazon (F., SE., *R. A. L.* [5] **20** II, 390).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6\cdot CH{:}N\cdot OH$ *(vgl. S. 152)*. F: 42—44° (F., SE., *R. A. L.* [5] **20** II, 326; *G.* **43** I, 396).

$\Delta^{1.5}$-Dihydrocuminaldazin $C_{20}H_{28}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6\cdot CH{:}N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_6\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $\Delta^{1.5}$-Dihydrocuminaldehyd und Hydrazinhydrochlorid in verd. Alkohol (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **20** II, 390). — Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 111—112°.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 152)*. F: 200°; rechtsdrehend (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *G.* **46** I, 121).

---

[1]) Das Präparat von WALLACH (*A.* **340**, 4) zeigte Kp_{13}: 111—112°; Cuminaldehyd siedet bei der gleichen Temperatur (Kp_{15}: 112°). Der Siedepunkt der obigen Verbindung erscheint danach auffällig hoch.

4. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), Carvon*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C{<}{}^{CO \cdot CH_2}_{CH \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), d-Carvon*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C{<}{}^{CO \cdot CH_2}_{CH \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 153).*

V. d(?)-Carvon findet sich im äther. Öl von Taxodium distichum (ODELL, *Am. Soc.* **34**, 825). Carvongehalt verschiedener Kümmelöle: PIGULEWSKI, NIKITINA, Ж. **61**, 73; *C.* **1923** IV, 462. — *B.* Beim Kochen von linksdrehendem p-Menthen-(8(9))-on-(6)-carbonsäure-(2)-nitril mit methylalkoholischer Kalilauge und Ferrohydroxyd (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1879).

Kp_{760}: 230,8°; Kp_{100}: 156,7°; Kp_{20}: 115°; Kp_{10}: 99,6° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 260, 298). $D_4^{18,7}$: 0,9611 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 136). $n_\alpha^{18,7}$: 1,4955; $n_D^{18,7}$: 1,4994; $n_\beta^{18,7}$: 1,5091; $n_\gamma^{18,7}$: 1,5178 (AU., EI.). $[\alpha]_D^{20}$: +69,11° (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **76**, 472), +62,93° (RUPE, *A.* **409**, 354), +61,70° (GROSSMANN, BRAUER, *J. pr.* [2] **98**, 40). Optische Drehung für verschiedene Wellenlängen bei 20°: GR., BR.; R. $[\alpha]_\beta:[\alpha]_\alpha = 2{,}065$ (TSCH.), 2,03 (R.). $[\alpha]_D^{20}$: +61,1° (in Benzol; p = 10) (R.). Optisches Drehungsvermögen von Carvon-Lösungen in Benzol und Ameisensäure für verschiedene Wellenlängen: R.; GR., BR. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von d-Carvon in Lösung: HENDERSON, HENDERSON, HEILBRON, *B.* **47**, 884. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 812. — 1000 cm³ Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 1,3 g Carvon (ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 216). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: I.

Carvon gibt beim Ozonisieren in CCl_4 ein gelbes öliges Diozonid (?), das sich beim Aufbewahren langsam unter Bildung von Formaldehyd zersetzt und beim weiteren Ozonisieren ein sehr explosives Öl liefert; behandelt man die beim Ozonisieren des Carvons in Eisessig erhaltene Lösung mit Wasserdampf, dampft dann ein und destilliert den Rückstand im Vakuum, so erhält man das Dilacton der β-[α.α-Dioxy-äthyl]-glutarsäure *(Hptw. Bd. III, S. 809)* (C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 445, 450; H., NERESHEIMER, *C.* **1916** II, 993). Carvon liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium linksdrehendes Tetrahydrocarvon, Carvacrol und anscheinend Carvomenthol (WALLACH, *A.* **381**, 64; **403**, 87; **414**, 349). Bei der Hydrierung in Gegenwart von viel Platin entsteht je nach der angewandten Wasserstoffmenge d-Carvotanaceton, linksdrehendes Tetrahydrocarvon oder linksdrehendes Carvomenthol (VAVON, *C. r.* **153**, 68; *Bl.* [4] **15**, 291). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von NiO bei 280° unter 120—130 Atm. Druck schwach linksdrehendes Carvomenthol, bei 220° unter 120 Atm. linksdrehendes Tetrahydrocarvon (IPATJEW, BALATSCHINSKY, Ж. **43**, 1755; *B.* **44**, 3461)[1]). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Kalilauge an Bleikathoden linksdrehendes α-Dicarvelon, eine rechtsdrehende isomere Verbindung $C_{20}H_{30}O_2$ (Syst. No. 672) und ölige Produkte (LAW, *Soc.* **101**, 1027), in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Kupferkathoden fast ausschließlich linksdrehendes Dihydrocarvon (L., *Soc.* **101**, 1549). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125° Carvacrol (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 18). Gibt in Essigester beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer KCN-Lösung linksdrehendes p-Menthen-(8(9))-on-(6)-carbonsäure-(2)-nitril (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1877). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid oder Äthylzinkjodid auf Carvon entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{20}O$ (S. 102) (WANIN, Ж. **43**, 353; *C.* **1911** II, 204). Gibt mit Isoamylmagnesiumjodid rechtsdrehendes 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexadien-(2.6), linksdrehendes 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2) und linksdrehendes 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexanon-(6) (SEMMLER, JONAS, ROENISCH, *B.* **50**, 1833; S., J., OELSNER, *B.* **50**, 1838). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit eiskalter Salmiaklösung erhält man linksdrehendes 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-on-(6) und in geringer Menge zwei Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$ (Ergw. Bd. V, S. 294, No. 10 u. 11) (RUPE, TOMI, *B.* **47**, 3070).

Physiologische Wirkung: SCHWALB, *Ar. Pth.* **70**, 101. Hämolytische Wirkung: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* **75**, 221.

Bestimmung in äther. Ölen durch Umsetzung mit überschüssigem Hydroxylamin und Rücktitration; NELSON, *C.* **1911** II, 913; vgl. dazu *Gildem.-Hoffm.*, 3. Aufl. Bd. I [Miltitz 1928], S. 751. Bestimmung durch Umsetzung mit einem Säurehydrazid und Titration des überschüssigen Hydrazids mit Jod: LAUTENSCHLÄGER, *Ar.* **256**, 88.

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $2C_{10}H_{14}O + H_2S$ *(S. 155).* F: 210—211° (bei schnellem Erhitzen) (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 319), 212° (LAW, *Soc.* **101**, 1027). $[\alpha]_D^{18}$: +48,71° (in Chloroform; p = 0,6) (D.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: D.

---

[1]) Da im vorliegenden Fall käufliches Carvon als Ausgangsmaterial diente, hat höchstwahrscheinlich d-Carvon vorgelegen; die im Original angegebene Drehung ($[\alpha]_D$: —35°) ist schwer erklärlich.

„Dihydrocarvon-disulfonsäure" $C_{10}H_{18}O_7S_2$ *(S. 155)*. Zur Bildung des Natriumsalzes vgl. DUPONT, LABAUNE, *C.* **1913** II, 263.

Verbindung $C_{12}H_{20}O$. *B.* Aus d-Carvon und Äthylmagnesiumjodid oder Äthylzinkjodid (WANIN, Ж. **43**, 353; *C.* **1911** II, 204). — Kp: 248—253°.

Rechtsdrehendes Oxim des d-Carvons, α-Oxim des d-Carvons, gewöhnliches d-Carvoxim $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 156)*. Viscosität bei 95°: 0,0476 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **103**, 25). Schmelzwärme: 23,3 cal/g (TAMMANN, *Ph. Ch.* **87**, 362). Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: TH. Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers: BERCZELLER, *Bio. Z.* **82**, 2. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol je nach den Reaktionsbedingungen vorwiegend linksdrehendes Tetrahydrocarvon und Carvacrylamin oder vorwiegend d-Carvotanacetonoxim (WALLACH, *A.* **403**, 78). Gibt bei der Reduktion mit Natrium oder Calcium in alkoholischer oder wäßrig-ätherischer Lösung Dihydrocarvylamin (W., *A.* **403**, 86). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Natronlauge an Bleikathoden linksdrehendes Dihydrocarvon (RUPE, LÖFFL, *B.* **47**, 2151). Bei der Einw. von Brom erhält man linksdrehendes Tribromtetrahydrocarvoxim und linksdrehendes Tetrabromtetrahydrocarvoxim (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 320).

Acetat des d-Carvoxims $C_{12}H_{17}O_2N = C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 156)*. *B.* Aus d-Carvoxim und Acetylchlorid in Benzol + Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°. Kp_{17}: 158—161°. Ziemlich schwer löslich in Gasolin, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: + 43,02° (in Benzol; p = 10).

Crotonsäureester des d-Carvoxims $C_{14}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Carvoxim und überschüssigem Crotonsäurechlorid in Äther unter Kühlung (RUPE, *A.* **395**, 138). — Gelbliches Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +33,46° (in Benzol; p = 10).

Linksdrehendes Oxim des d-Carvons, β-Oxim des d-Carvons, „l-β-Carvoxim" $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des l-Limonens bei der Abspaltung von HCl mit Natriummethylat, neben dem α-Oxim des d-Carvons (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 519). — F: 56—57°. Leicht löslich. Ist in alkoholischer Lösung linksdrehend.

d-Carvonhydrazon $C_{10}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot NH_2) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus d-Carvon und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (KISHNER, Ж. **44**, 1758; *C.* **1913** I, 706). — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter vermindertem Druck. Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali teilweise racemisiertes l-Limonen.

b) ***Linksdrehendes p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), l-Carvon*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 157)*. *V.* Carvongehalt verschiedener Krauseminzöle: SCHIMMEL & Co., Ber. April **1909**, 55; *C.* **1909** I, 1565; NELSON, s. bei SCHIMMEL & Co., Ber. April **1912**, 75; *C.* **1912** I, 1716; IRK, *P. C. H.* **52**, 1113.

Verbindung mit Schwefelwasserstoff *(S. 157)*. Krystalle (aus Chloroform + Essigester). F: 210—211°; $[\alpha]_D^{20}$: —48,44° (in Chloroform; p = 0,6) (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 319).

Linksdrehendes Oxim des l-Carvons, α-Oxim des l-Carvons, gewöhnliches l-Carvoxim $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 157)*. *B.* Aus dem β-Nitrosochlorid des d-Limonens beim Erwärmen mit Magnesiumfeile in Äther oder beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachträglichen Neutralisieren (RUPE, ALTENBURG, *B.* **43**, 3471, 3474). Aus d-Limonen-nitrosoazid (S. 69) und alkoh. Alkalilauge (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2064). Aus d-Limonen-α- oder β-nitrolanilin beim Erhitzen im Vakuum auf 140—180° oder beim Acetylieren oder Benzoylieren (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 521). — Schmelzwärme: 23,4 cal/g (TAMMANN, *Ph. Ch.* **87**, 362). Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers: BERCZELLER, *Bio. Z.* **82**, 2. — Wird beim Kochen in Alkohol oder Ligroin racemisiert (D., H., *B.* **43**, 522). Gibt bei der Einw. von Brom rechtsdrehendes Tribromtetrahydrocarvoxim und rechtsdrehendes Tetrabromtetrahydrocarvoxim (D., *J. pr.* [2] **90**, 320).

Rechtsdrehendes Oxim des l-Carvons, β-Oxim des l-Carvons, „d-β-Carvoxim" $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 157)*. *B.* Entsteht neben dem α-Oxim des l-Carvons sowohl aus dem α- wie aus dem β-Nitrosochlorid des d-Limonens bei der Abspaltung von HCl mit Natriummethylat (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 519).

Semicarbazone des l-Carvons $C_{11}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3):CH_2$.

a) Hochschmelzendes Semicarbazon s. *Hptw. Bd. VII, S. 157.*

b) Niedrigschmelzendes Semicarbazon. *B.* Beim Kochen des β-Nitrosochlorids des d-Limonens mit Semicarbazidhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachträglichen Neutralisieren, neben l-Carvoxim (RUPE, ALTENBURG, *B.* **43**, 3471). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

c) ***Inaktives p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), dl-Carvon*** $C_{10}H_{14}O$ = $CH_3 \cdot C{<}^{CO \cdot CH_2}_{CH \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 157)*. *B.* Bei der Autoxydation von d-Limonen, neben dl-Carveol und optisch-aktiven Verbindungen (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **47**, 2625). Bei der Oxydation von dl-Carveol mit CrO_3 in Essigsäure (B., Z.). — Kp: 230°. D^{15}: 0,965.

Verbindung mit Schwefelwasserstoff. Nadeln (aus Chloroform + Essigester). F: 189—190° (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **90**, 319).

Oxim des dl-Carvons, dl-Carvoxim $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_6(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 157)*. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von gewöhnlichem l-Carvoxim in Alkohol oder Ligroin (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 522). Aus Dipentennitrosoazid (S. 69) und alkoh. Alkalilauge (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2062). Bei mehrstündigem Kochen des Hydroxylaminooxims des dl-α-Pinens (Syst. No. 1938) mit wäßr. Oxalsäure-Lösung (CUSMANO, *G.* **40** II, 129). — Viscosität bei 95°: 0,0474 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **103**, 25). Schmelzwärme: 24,6 cal/g (TAMMANN, *Ph. Ch.* **87**, 362). Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: TH.

5. ***p-Menthadien-(1.8(9))-al-(7), Perillaaldehyd, „Dihydrocuminaldehyd“*** $C_{10}H_{14}O = OHC \cdot C{<}^{CH \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Linksdrehendes p-Menthadien-(1.8(9))-al-(7), linksdrehender Perillaaldehyd*** $C_{10}H_{14}O = OHC \cdot C{<}^{CH \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 158, No. 7)*. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 57, 460. — *V.* Im ätherischen Öl von Perilla nankinensis Decne (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 136; *C.* **1910** II, 1758; S., Z., *B.* **44**, 53). — *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem Perillaalkohol mit Chromsäure (S., Z., *B.* **44**, 460). — Eigenschaften eines Präparats aus Perillaöl: Kp_{750}: 235—237°; $Kp_{4,5}$: 91° (SCH. & Co.); Kp_{10}: 104—105° (S., Z., *B.* **44**, 53). D^{15}: 0,9685; D^{20}: 0,9645 (SCH. & Co.); D^{18}: 0,9617 (S., Z., *B.* **44**, 53). n_D^{20}: 1,5069 (SCH. & Co.); n_D: 1,5075 (S., Z., *B.* **44**, 53). $[\alpha]_D$: —150,7° (SCH. & Co.); α_D: —146° (l = 10 cm) (S., Z., *B.* **44**, 53). — Reagiert mit Na_2SO_3 und mit $NaHSO_3$ (SCH. & Co.). Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd oder Chromschwefelsäure Perillasäure (Syst. No. 895) (SCH. & Co.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Acetat des Perillaalkohols (S., Z., *B.* **44**, 54). Liefert ein bei 107,5° schmelzendes Phenylhydrazon (SCH. & Co.).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_8 \cdot CH:N \cdot OH$. F: 102° (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 136; *C.* **1910** II, 1758; SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 55). Kp_{12}: 147—148° (S., Z.). Linksdrehend (SCH. & Co.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat linksdrehendes Perillasäurenitril (Syst. No. 895) (S., Z.).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_8 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 158)*. F: 199—200° (SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 53).

b) ***Rechtsdrehendes p-Menthadien-(1.8(9))-al-(7), rechtsdrehender Perillaaldehyd*** $C_{10}H_{14}O = OHC \cdot C{<}^{CH \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *V.* Im ätherischen Öl aus falschem Campherholz (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 137; SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 816). — Kp_{743}: 234—236° (SCH. & Co.); Kp_9: 99—104° (S., Z.). D^{15}: 0,9730 (SCH. & Co.); D^{18}: 0,965 (S., Z.). n_D^{20}: 1,5080 (SCH. & Co.); n_D: 1,5080 (S., Z.). α_D (l = 10 cm): +137° 40′ (SCH. & Co.), +135,6° (S., Z.). — Reagiert mit Na_2SO_3 und mit $NaHSO_3$ (SCH. & Co.). Liefert ein bei 107—108° schmelzendes Phenylhydrazon (SCH. & Co.).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_8 \cdot CH:N \cdot OH$. F: 101—102° (SCH. & Co.), 102° (S., Z.).

6. ***p-Menthadien-(1.x)-al-(9)*** $C_{10}H_{14}O$ *(S. 158)*. Zur Bildung aus dem Nitrosochlorid des β-Terpineols vgl. WALLACH, *A.* **414**, 269.

7. ***3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(1)*** $C_{10}H_{14}O$ = $(CH_3)_2C:C{<}^{H_2C \cdot CH_2}_{CH}{>}C \cdot CO \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt dem im *Hptw. Bd. VII, S. 163* beschriebenen Isocamphenon zu (RIMINI, *C.* **1914** I, 1654; D'AMBROSIO, *G.* **57**, 719).

8. ***1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2)*** $C_{10}H_{14}O$ = ${}^{H_2C \cdot CH_2}_{H_2C \cdot CH_2}{>}C:C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}$ *(S. 159)*. *B.* [Entsteht neben . . . (WALLACH, *B.* **29**, 2963]; *A.* **389**, 178). Aus Cyclopentanon bei der Einw. von verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 16) oder bei der Elektrolyse in wäßrigalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat an einer Bleikathode (G., T., *Bl.*

[4] **13**, 13). Bei Einw. von CaH_2 oder CaC_2 auf Cyclopentanon-Dampf (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 63). Aus Cyclopentanon bei der Einw. von Isopropylmagnesiumjodid, neben wenig 1-Isopropyl-cyclopentanol-(1) (MEERWEIN, *A.* **405**, 155; vgl. a. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **45**, 185; *C.* **1913** I, 2028; M. ,*A.* **405**, 170). — Gelbliches, intensiv riechendes Öl. Kp: 251—252°; Kp_{25}: 122—125° (G., T.); Kp_{10-11}: 115—120° (M.). D_4^{20}: 1,0091 (M.). n_D^{20}: 1,5188 (M.). — Liefert bei der Elektrolyse in wäßrig-alkoholischer Lösung eine Verbindung $C_{20}H_{28}O$ (s. u.) (G., T.). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) (WALLACH, *A.* **389**, 179). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **153**, 1010; *A. ch.* [8] **26**, 50).

Verbindung $C_{20}H_{28}O$. *B.* Entsteht neben 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) und geringen Mengen der Verbindung $C_{20}H_{30}O_2$ (?; s. S. 4) bei der Elektrolyse von Cyclopentanon in wäßrig-alkoholischer Lösung an einer Blei-Kathode in Gegenwart von Natriumacetat (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 14). Bei der elektrolytischen Reduktion von 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (G., T.). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25}: 230°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Bildet kein Oxim und kein Semicarbazon.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}{:}N\cdot OH$ *(S. 159)*. F: 122° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 14; T., G., *C. r.* **169**, 63), 126° (MEERWEIN, *A.* **405**, 155).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°; ziemlich löslich in Alkohol (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 14).

9. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(1)-on-(3), Carvopinon*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 160)*. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **389**, 187; RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **4**, 570.

OC—C(CH₃) = C | CH₂ | H₂C—CH———C(CH₃)₂

Oxim, dl-Nitrosopinen $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}{:}N\cdot OH$ *(S. 160)*. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **389**, 187; RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **4**, 568. — *B.* Aus dl-Pinennitrosoazid (S. 75) beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Piperidin-Lösung oder aus „isomerem dl-Pinennitrosoazid" (S. 74) beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 247). Beim Aufbewahren einer alkal. Lösung des Hydroxylaminooxims des dl-α-Pinens (Syst. No. 1938) (CUSMANO, *G.* **40** II, 131). Beim Aufbewahren oder Erwärmen der wäßrigen oder methylalkoholischen Lösungen der Alkalisalze des Isonitraminooxims des dl-α-Pinens (Syst. No. 2221) (C., *G.* **41** I, 142; *R. A. L.* [5] **19** I, 751; **19** II, 66). — F: 131° (F., N.), 131—132° (BUSCHUJEW, Ж. **41**, 1483; *C.* **1910** I, 1025). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol ein Oxim des Pinocamphons (S. 74) (WALLACH, *A.* **389**, 185).

10. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-on-(4), Verbenon*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

HC = C(CH₃)—CH | CH₂ | OC—CH———C(CH₃)₂

a) ***Rechtsdrehendes Verbenon*** $C_{10}H_{14}O$ *(S. 161)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Autoxydation von rechtsdrehendem (griechischem) Terpentinöl; Isolierung über das Semicarbazon oder über die bei der Einw. von Na_2SO_3 und $NaHCO_3$ entstehende Sulfitverbindung (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1188). Aus d-Verbenol bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure (BL., Z., *B.* **46**, 1196). — Krystalle. F: 6,5°. Kp: 227—228°; Kp_{16}: 100°. D^{15}: 0,981; D^{20}: 0,978. n_D^{18}: 1,4993. $[\alpha]_D^{18}$: +249,6° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{18}$: +229,6° (in Alkohol; p = 10); $[\alpha]_D^{18}$: +245,7° (in Benzol; p = 8). Löslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren am Licht gelb. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium rechtsdrehendes Dihydroverbenon, bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther rechtsdrehendes Dihydroverbenol. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Aceton und 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3). Wird durch HCl in CCl_4 oder Äther nicht angegriffen, in Eisessig zum Teil gespalten. Gibt mit Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak bei starker Kühlung einen Niederschlag und eine himbeerrote Lösung. Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther „Methylverbenen" (Ergw. Bd. V, S. 211).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}{:}N\cdot OH$. Krystalle (aus Ligroin). F: 115° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1189).

b) ***Linksdrehendes Verbenon*** $C_{10}H_{14}O$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Autoxydation von linksdrehendem (französischem) Terpentinöl; Isolierung über die bei der Einw. von Na_2SO_3 und $NaHCO_3$ entstehende Sulfitverbindung (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1194). Bei der Oxydation von l-Verbenol mit CrO_3 in Eisessig (BL., Z., *B.* **46**, 1198). — D^{15}: 0,980; n_D: 1,4994; α_D: —126,8° (l = 10 cm) (Präparat aus Terpentinöl). D^{15}: 0,982; α_D: —144° (l = 10 cm) (Präparat aus l-Verbenol). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ l-Pinononsäure (Syst. No. 1284).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: ca. 185—190° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1194).

c) ***Inaktives Verbenon*** $C_{10}H_{14}O$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von rechtsdrehendem und linksdrehendem Verbenon (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1194).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 180—181° (BL., Z.).

11. ***6.6-Dimethyl-2-formyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2), Myrtenal*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form *(S. 161)*. *V.* Im äther. Öl von falschem Campherholz (SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 817). — Kp_{11}: 89—92°. D^{20}: 0,9859. n_D: 1,5062. α_D: +13,6° (l = 10 cm).

HC=C(CHO)—CH
 | CH₂ |
H₂C—CH——C(CH₃)₂

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$ *(S. 161)*. Kp_9: 125—128°; D^{21}: 1,0292; n_D: 1,5380; α_D: +42° (l = 10 cm) (SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 817).

12. ***„Isocarvoncampher"*** $C_{10}H_{14}O$ (bicyclisch; zur Konstitution vgl. SERNAGIOTTO, *G.* **48** I, 60; *R. A. L.* [5] **26** II, 242). — *B.* Beim 15-tägigen Aufbewahren einer Lösung von „Carvoncampher" (S. 106) in alkoh. Schwefelsäure (S., *R. A. L.* [5] **23** II, 73; *G.* **47** I, 156). Aus dem Oxim des Carvoncamphers (S. 106) beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 100° (S., *G.* **48** I, 53; *R. A. L.* [5] **26** II, 238). Bei der Oxydation von „Carvonborneol" (Ergw. Bd. VI, S. 63) mit Chromschwefelsäure, neben „Carvoncampher" (S., *R. A. L.* [5] **23** II, 75; *G.* **47** I, 159). — Kp: 222—224° (S., *R. A. L.* [5] **23** II, 73; *G.* **47** I, 157). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Lävulinsäure (S., *R. A. L.* [5] **23** II, 74; *G.* **47** I, 157). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz Dihydroisocarvoncampher (S. 88) (S., *R. A. L.* [5] **23** II, 74; *G.* **47** I, 158).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther). F: 167° (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **23** II, 73; *G.* **47** I, 157).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 209° (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **23** II, 73; *G.* **47** I, 157).

13. ***2.2.3-Trimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(4)***, Camphenon, Dehydrocampher, „β-Pericyclocamphanon" $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 162)*. Zur Konstitution vgl. BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 134. — *B.* Aus Diazocampher (Syst. No. 668) beim Erwärmen mit Kupferpulver (BR., H., *J. pr.* [2] **95**, 148). — Besitzt milden Camphergeruch. F: 166—168°. Kp: 205—207°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entgegen der Angabe von ANGELI (*G.* **24** II, 323) keinen Campher, sondern „β-Pericyclocamphanol" (Ergw. Bd. VI, S. 63) (BR., H., *J. pr.* [2] **95**, 139, 152). Addiert entgegen der Angabe von ANGELI, RIMINI (*G.* **26** II, 50) in Chloroform oder CS_2 kein Brom (BR., H.); „Camphenondibromid" entsteht nur beim Aufbewahren mit Brom in CCl_4 im Sonnenlicht unter Bromwasserstoff-Entwicklung (BR., H.). Das bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig (A., R., *B.* **28**, 819; *G.* **26** II, 49) entstehende Camphenonhydrobromid *(S. 162)* ist nach BR., H. als 5(?)-Brom-d-campher zu formulieren.

 CH——
HC—|———CH
 | CH₂ |
OC—C(CH₃)—C(CH₃)₂

„Camphenondibromid" $C_{10}H_{14}OBr_2$ *(S. 162)*. Zur Konstitution vgl. BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 138. — *B.* s. o. — F: 56—58° (BR., H.).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$ *(vgl. S. 162)*. *B.* Beim Kochen von „β-Pericyclocamphanon" mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkal. Lösung entsteht ein Gemisch stereoisomerer Oxime [Tafeln (aus Ligroin); F: 80—127°], aus dem durch fraktionierte Krystallisation geringe Mengen bei ca. 85° schmelzender Nadeln erhalten werden (BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 156). — Liefert bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure das Nitril der 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[0.1.3]-hexen-(3)-carbonsäure-(6) („Cyclocampholensäure") (Syst. No. 895).

Hydrazon $C_{10}H_{16}N_2 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH_2$. *B.* Aus „β-Pericyclocamphanon" und Hydrazinhydrat im Rohr bei 190° (BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 151). — Wachsartige Masse, die an der Luft zerfließt. F: ca. 45°. Kp_{33}: 143—148°. — Liefert mit Natriumäthylat-Lösung bei 190° „β-Pericyclocamphan" (Ergw. Bd. V, S. 87).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 243° bis 244° (bei schnellem Erhitzen) (BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 149).

14. ***Keton*** $C_{10}H_{14}O$ ***aus β-Terpineolnitrosochlorid***, vielleicht

$CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}C{<}^{CO}_{CH\cdot CH_3}$ oder $CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ *(S. 162)*. *B.* Durch Einw. von 10%iger H_2SO_4 auf das Oxyoxim $C_{10}H_{17}O_2N$ (Syst. No. 740), das man aus

dem Nitrosochlorid des β-Terpineols (Ergw. Bd. VI, S. 42) erhält (WALLACH, *A.* **345**, 135; **414**, 269). Aus den bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem Nitrosochlorid des β-Terpineols mit Hilfe von Methanol bezw. Alkohol entstehenden, bei 120—121° bezw. 94—97° schmelzenden gesättigten Verbindungen bei der Einw. von verd. Schwefelsäure oder Oxalsäure (W., *A.* **414**, 269). In sehr geringer Menge beim Kochen des Nitrosochlorids des β-Terpineols mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **414**, 270). — Kp: 223°; D^{20}: 1,0045; n_D^{20}: 1,4958 (W., *A.* **414**, 270). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ (Ergw. Bd. VI, S. 63, No. 15) (W., *A.* **414**, 270).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$ *(S. 162).* F: 125° (WALLACH, *A.* **414**, 270).

15. ***Isocamphenon*** $C_{10}H_{14}O$ *(S. 163).* Besitzt die Konstitution eines 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentens-(1) (S. 103) (RIMINI, *C.* **1914** I, 1654; D'AMBROSIO, *G.* **57**, 719).

16. ***„Carvoncampher“*** $C_{10}H_{14}O$ (tricyclisch; zur Konstitution vgl. SERNAGIOTTO, *G.* **48** I, 60; *R. A. L.* [5] **26** II, 242). — Diesen Namen erhält das im *Hptw., Bd. VII, S. 163* als Keton $C_{10}H_{14}O$ von unbekannter Konstitution beschriebene Produkt (S., *G.* **47** I, 154; *R. A. L.* [5] **23** II, 70). — Zur *B.* aus d-Carvon in wäßrig-alkoholischer Lösung unter dem Einfluß des Sonnenlichts vgl. S., *G.* **47** I, 154; *R. A. L.* [5] **23** II, 70. Entsteht neben „Isocarvoncampher“ (S. 105) bei der Einw. von Chromschwefelsäure auf „Carvonborneol“ (Ergw. Bd. VI, S. 63) (S., *G.* **47** I, 159; *R. A. L.* [5] **23** II, 75). — Wird bei 15-tägigem Aufbewahren in alkoh. Schwefelsäure zu „Isocarvoncampher“ umgelagert. Liefert bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung eine bicyclische Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ (Syst. No. 967) und eine bicyclische Ketocarbonsäure $C_9H_{12}O_3$ (Syst. No. 1285). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht „Carvonborneol“.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$ *(S. 163).* Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 100° „Isocarvoncampher“ (SERNAGIOTTO, *G.* **48** I, 52; *R. A. L.* [5] **26** II, 238). Bei der Einw. von PCl_5 in Chloroform erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{13}Cl$ (s. u.) und eine Verbindung $C_{10}H_{13}ON$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{13}Cl$. *B.* Aus dem Oxim des Carvoncamphers bei der Einw. von PCl_5 in Chloroform (SERNAGIOTTO, *G.* **48** I, 53; *R. A. L.* [5] **26** II, 238). — Kp_{37}: 173°[1]).

Verbindung $C_{10}H_{13}ON$. *B.* Aus dem Oxim des Carvoncamphers durch Einw. von PCl_5 in Chloroform und nachfolgendes Erwärmen des hochsiedenden Anteils des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (SERNAGIOTTO, *G.* **48** I, 54). — Krystalle (aus Petroläther). F: 165°.

6. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$.

1. ***1-Methyl-3-cyclopentyliden-cyclopentanon-(2)*** $C_{11}H_{16}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\!:\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Cyclopentyliden-cyclopentanons-(2) und Methyljodid (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 596). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 233—235°.

Oxim $C_{11}H_{17}ON = C_{11}H_{16}:N\cdot OH$. Nadeln. F: 85°. Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 597).

Semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_3 = C_{11}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 193°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 597).

2. ***2.2-Dimethyl-3-[β-oxo-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptan, ω-Formyl-camphen*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem ω-Chlormethyl-camphen, rechtsdrehendem ω-Oxymethyl-camphen oder Bis-[β-camphenyliden-äthyl]-äther bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure; Reinigung über die Verbindung mit $NaHSO_3$ (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 303, 311, 325). — Kp_8: 124°. D^{15}: 1,002. $[\alpha]_D$: +72,58°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Oxydiert sich an der Luft, namentlich in Gegenwart eines Silbersalzes (L., *A. ch.* [9] **12**, 338). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ω-Methyl-camphen (L., *A. ch.* [9] **12**, 343). Liefert mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure unterhalb 45° ω-Diacetoxymethyl-camphen (S. 107) (L., *A. ch.* [9] **12**, 332). Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat zu ω-[γ-Oxo-butenyl]-camphen (L., *A. ch.* [9] **12**, 348). Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen: L., *A. ch.* [9] **12**, 352.

$$\begin{matrix}H_2C-CH-C(CH_3)_2\\ |\quad\ CH_2\quad |\\ H_2C-CH-C\!:\!CH\cdot CHO\end{matrix}$$

[1]) Diese Zahl ist wahrscheinlich durch Druckfehler entstellt; denn nach SERNAGIOTTO liegt in der obigen Verbindung vielleicht 2-Chlor-cymol vor, das Kp_{35}: 117,5° zeigt.

ω-Diacetoxymethyl-camphen $C_{15}H_{22}O_4 = C_{10}H_{15}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ω-Formyl-camphen und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure unterhalb 45° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 332). — Krystalle (aus Äther). F: 54—55°. Kp_{25}: 165°. — Zersetzt sich an der Luft.

Oxim des ω-Formyl-camphens $C_{11}H_{17}ON = C_{11}H_{16}{:}N\cdot OH$. Widerlich riechendes zähes Öl. Kp_{15}: 160° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 328). — Bildet ein festes Hydrochlorid. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid rechtsdrehendes ω-Cyan-camphen (Syst. No. 895).

Semicarbazon des ω-Formyl-camphens $C_{12}H_{19}ON_3 = C_{11}H_{16}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 233° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 327).

3. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Methylen-d-campher, a-Methylen-d-campher*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 163*). *B.* Aus α-Oxymethyl-d-campher beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* **1**, 468). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in α-Oxymethyl-d-campher und 24-stdg. Aufbewahren des Reaktionsprodukts, neben α-Chlormethyl-d-campher (R., A., T., *Helv.* **1**, 459). In geringer Menge bei der Reduktion von α-Oxymethylen-d-campher mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (R., A., T., *Helv.* **1**, 453, 466). — F: 43,5—44° (R., A., T.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LOWRY, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 906. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (R., A., T.). — Verändert sich bei der Destillation unter vermindertem Druck, wobei der Schmelzpunkt steigt (R., A., T.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol α-Methyl-d-campher (R., A., T.). Gibt beim Erhitzen mit Natrium in feuchtem Benzol niedrigerschmelzendes α.β-Di-[campheryl-(3)]-äthan (R., A., *Helv.* **2**, 226).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CH2
```

3¹-Chlor-3-methylen-d-campher, α-Chlormethylen-d-campher $C_{11}H_{15}OCl$, s. nebenstehende Formel (*S. 163*). *B.* Beim Verreiben von α-Oxymethylen-d-campher mit PCl_5 (POPE, READ, *Soc.* **105**, 245). Aus α-Oxymethylen-d-campher und Thionylchlorid (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 29). Wärmetönung dieser Umsetzung: RU., I. — Riecht pfefferwurzartig. $Kp_{13,5}$: 113° (RU., I.); Kp_{10}: 106° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 132 Anm. 2). $[\alpha]_D^{20}$: +180,3° (in Benzol; p = 10) (RU., I.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol α-Methyl-d-campher (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 636; J. D. RIEDEL, D. R. P. 266405; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1184). Liefert in der Kälte beim Einleiten von Bromwasserstoff eine krystallinische Additionsverbindung (RU., I.). Geschwindigkeit der Reaktion von α-Chlormethylen-d-campher mit Diphenylketen-chinolin: ST., K., *A.* **384**, 132. Gibt mit Acetessigester und Natriumäthylat-Lösung β-[Campheryliden-(3)]-propionsäureäthylester, 3-Äthoxymethylen-d-campher und α.γ-Di-[campheryliden-(3)]-propan; bei der Umsetzung mit Natriumacetessigester in Benzol entsteht ein Öl, das ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 257—259° liefert (RU., BURCKHARDT, *B.* **49**, 2552). Liefert bei der Einw. von Magnesium in Äther + Benzol je nach den Reaktionsbedingungen eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ (?) vom Schmelzpunkt 254—256° oder zwei krystallinische Verbindungen vom Schmelzpunkt 183—184° bezw. 280—281°; bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid entstehen je nach der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts α-Äthyliden-d-campher, die beiden Verbindungen vom Schmelzpunkt 183—184° bezw. 280—281° oder Campher und eine Verbindung $C_{26}H_{40}O$ (?) [F: 169—170°; Kp_{13}: 239—241°]; bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid entstehen außer α-Propyliden-d-campher je nach der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts α-Oxymethylen-d-campher oder die Verbindung $C_{26}H_{40}O$ (?); bei der Einw. von Allylmagnesiumbromid konnte nur ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ bezw. $C_{10}H_{14}$ (Kp_{13}: 107—108°) erhalten werden; Behandlung mit Benzylmagnesiumchlorid führt zu 3-[β-Phenyl-äthyliden]-d-campher und einer Verbindung $C_{12}H_{14}O$ (?) [Kp_{14}: 143—144,5°] (RU., I.). Über die Bildung weiterer Alkyl- und Arylmethylen-campher vgl. RU., I.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CHCl
```

3¹-Nitro-3-methylen-d-campher, α-Nitromethylen-d-campher (?) $C_{11}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Campherchinon und dem Natriumsalz des Nitromethans in Alkohol beim Ansäuern des Reaktionsprodukts (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 1331). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Methanol. $[\alpha]_D$: +88,0° (in Chloroform; p = 1). — α-Nitromethylen-campher reagiert nicht mit Brom in Chloroform oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure. — Natriumsalz. Dreht in alkoh. Lösung die Ebene des polarisierten Lichts stark nach rechts; nach 3 Wochen ist die Lösung optisch inaktiv (F., W.). Gibt bei der Einw. von $KMnO_4$-Lösung oder Alkalilauge Campherchinon. Liefert mit Brom in Chloroform Brompikrin und eine bei 124° schmelzende Verbindung, die beim Erwärmen mit Alkalilauge Campherchinon liefert. Gibt mit wäßr. $FeCl_3$-Lösung intensive Rotfärbung.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |          (?)
H2C—CH———C:CH·NO2
```

7. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$.

1. ***1.3-Diallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\\ CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\end{matrix}>CO$ [1]. *B.* Aus 1-Allyl-cyclohexanon-(2) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 118—120° (korr.).

Oxim $C_{12}H_{19}ON = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2C_6H_8:N\cdot OH$. Prismen. F: 77° (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901).

2. ***1-Methyl-1.3-diallyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{12}H_{18}O$ = $\begin{matrix}CH_2:CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CO\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ [1] oder ***3-Methyl-1.1-diallyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{12}H_{18}O = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CO\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$ [1]. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 301). — Kp_{16}: 130° (korr.). D_4^{20}: 0,9251. n_D^{20}: 1,4823. — Wird beim Aufbewahren am Licht gelb. Wird beim Kochen mit Natriumamid und Xylol zersetzt.

3. ***1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{18}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ oder ***1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. Diese Formeln sind für die *Hptw., S. 165* als 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) beschriebene Verbindung in Betracht zu ziehen; zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **381**, 96. — *B.* Bei der Einw. von Calciumhydrid oder in sehr geringer Menge bei der Einw. von Calciumcarbid auf dampfförmiges Cyclohexanon (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64). Über die Bildung bei der Einw. von Natriumamid auf Cyclohexanon vgl. HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 557; B., *A. ch.* [9] **1**, 408. — Kp_{760}: 272° bis 275° (T., G.); Kp: 273—275° (W.); Kp_{20}: 148—150° (H., B.). D^{20}: 1,004; n_D^{20}: 1,5062 (W.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2) oder 1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2) (W., *A.* **381**, 97; vgl. *B.* **40**, 70). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol entsteht 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) (W., *A.* **381**, 102).

Oxim $C_{12}H_{19}ON = C_{12}H_{18}:N\cdot OH$ *(S. 165)*. F: 146—151° (je nach Art des Erhitzens) (WALLACH, *A.* **381**, 100), 155° (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 558; TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64).

Semicarbazon $C_{13}H_{21}ON_3 = C_{12}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 165)*. F: 179—181° [2] (WALLACH, *A.* **381**, 96), 210—212° [2] (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 558).

4. ***1-Methyl-2-[3-methyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(3)*** oder ***1-Methyl-3-[3-methyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4), 5-Oxo-2.3′ (oder 3.3′)-dimethyl-dicyclopentyliden*** $C_{12}H_{18}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\text{———}CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$ *(vgl. S. 165)*. *B.* Bei der Einw. von Calciumhydrid auf dampfförmiges inaktives 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 63). — Kp_{13}: 127—128°. D^{19}: 0,957. $n_D^{18,5}$: 1,483. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin 5-Oxo-2.3′ (oder 3.3′)-dimethyl-dicyclopentyl.

Oxim $C_{12}H_{19}ON = C_{12}H_{18}:N\cdot OH$ *(vgl. S. 165)*. F: 94° (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64).

Semicarbazon $C_{13}H_{21}ON_3 = C_{12}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 144° (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64).

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Äthyliden-d-campher, α-Äthyliden-d-campher*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 165)*. Zur Konfiguration der im folgenden beschriebenen Präparate vgl. RUPE, BURCKHARDT, *B.* **49**, 2552. — *B.* Aus α-Chlor-methylen-d-campher bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid (R., ISELIN, *B.* **49**, 30). Aus 3-[β-Carboxy-äthyliden]-d-campher bei der Destillation unter vermindertem Druck oder

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO\\ \quad|\quad C(CH_3)_2 \quad|\\ H_2C\text{—}CH\text{———}C:CH\cdot CH_3\end{matrix}$$

[1]) Vgl. die Anm. 2 auf S. 8.

[2]) Zum Schmelzpunkt vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von VAVON, ANZIANI, HERYNK (*Bl.* [4] **39**, 1140 Anm.) und von KON, NUTLAND (*Soc.* **1926**, 3104).

beim Erhitzen von 3-[β-Carbäthoxy-äthyliden]-d-campher mit Wasser auf 160° im Einschlußrohr unter Zusatz von etwas Weinsäure (R., B., *B.* **49**, 2561). — Riecht campherartig. Präparat I. F: 28—29°; Kp_{12}: 109—110°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +178,6° (in Benzol; p = 10); optische Drehung in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., I.; R., *A.* **409**, 332. Präparat II. Nadeln; F: 20—22°; Kp_{10}: 101—102°; $[\alpha]_D^{20}$: +203,4° (in Benzol); optische Drehung in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., B. — Liefert bei der Einw. von Ozon in Tetrachlorkohlenstoff Campherchinon (R., B.).

6. ***Keton*** $C_{12}H_{18}O$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (aus asymm. Dimethylallen) (Ergw. Bd. V, S. 226) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton (Lebedew, Ж. **45**, 1345; *C.* **1914** I, 1409). — Schwach chinonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 112—113°. D_4^{20}: 0,8904. — Liefert bei der Ozonspaltung Formaldehyd, Ameisensäure und andere Produkte. Addiert 1 Mol Wasserstoff.

Semicarbazon $C_{13}H_{21}ON_3 = C_{12}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 218° (Zers.) (Lebedew, Ж. **45**, 1345; *C.* **1914** I, 1409).

8. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-1-[δ-methyl-γ-pentenyl]-cyclohexen-(2)-on-(5)*** $C_{13}H_{20}O$ = $HC:CH\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CO\cdot CH_2$. Diese Formel kommt vielleicht dem β-Isojonon (Ergw. Bd. III/IV, S. 258) zu.

2. ***1-Methyl-3-[β-methyl-α-propenyl]-4-acetyl-cyclohexen-(6)*** $C_{13}H_{20}O$ = $CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:C(CH_3)_2$ / $CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$. Diese Formel kommt vielleicht dem β-Pseudojonon (Ergw. Bd. III/IV, S. 258) zu.

3. ***1-Methyl-1.3-diallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C<\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$[1]. *B.* Aus 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(2)[1] bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (Cornubert, *C. r.* **158**, 1901). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 125—126° (korr.). — Bildet kein Oxim.

4. ***1-Methyl-2.4-diallyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{13}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$[1]. Inaktive Form (*vgl. S. 166, No. 1*). *B.* Aus 1-Methyl-2(oder 4)-allyl-cyclohexanon-(3)[1]) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (Cornubert, *C. r.* **158**, 1902). — Schwach nach Minzen riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 129—130° (korr.).

Oxim $C_{13}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_7(CH_2\cdot CH:CH_2)_2:N\cdot OH$. Riecht mohnartig. Prismen. F: 65° (Cornubert, *C. r.* **158**, 1902).

5. ***1-Methyl-3.5-diallyl-cyclohexanon-(4)*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3) \text{———} CH_2}{CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$[1]. *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid auf 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(4) (Cornubert, *C. r.* **158**, 1902). — Menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 131—133° (korr.).

Oxim $C_{13}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_7(CH_2\cdot CH:CH_2)_2:N\cdot OH$. Mohnartig riechende Tafeln. F: 73° (Cornubert, *C. r.* **158**, 1902).

6. ***1-Methyl-4-isopropyliden-3-acetonyl-cyclohexen-(1 oder 6)*** $C_{13}H_{20}O$ = $CH_3\cdot C{=}CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot C:C(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot C{-}CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ / $CH\cdot CH_2\cdot C:C(CH_3)_2$. Diese Formel kommt vielleicht dem α-Isojonon (Ergw. Bd. III/IV, S. 257) zu.

7. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butenyl]-cyclohexen-(2), [β-Cyclocitryliden]-aceton, β-Jonon*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C{-}C(CH_3)_2{-}C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $H_2C{-}CH_2{-}C\cdot CH_3$ (*S. 167*). Kp_{24}: 150° bis 151°; $D_4^{19,4}$: 0,9445; $n_\alpha^{19,4}$: 1,5144; $n_D^{19,4}$: 1,5198; $n_\beta^{19,4}$: 1,5340; $n_\gamma^{19,4}$: 1,5478 (Auwers, Eisenlohr, *J. pr.* [2] **84**, 68). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1840 kcal/Mol (Roth, Murawski, s. Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. [Berlin 1923], S. 1599;

[1]) Zur Konst. vgl. Anm. 2 auf S. 8.

vgl. a. R., *Z. El. Ch.* **17**, 791). — Liefert bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol 1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butyl]-cyclohexen-(2) (SKITA, *B.* **45**, 3313), mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (SK.; RUZICKA, *Helv.* **2**, 359) oder bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther (R.) Tetrahydrojonon (S. 43), mit 3 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig (SK., *B.* **48**, 1495) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (R.) Tetrahydrojonol (Ergw. Bd. VI, S. 34).

8. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butenyl]-cyclohexen-(3), [α-Cyclocitryliden]-aceton, α-Jonon*** $C_{13}H_{20}O$ = $\begin{matrix} H_2C—C(CH_3)_2—CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C—CH{=\!=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 168).* *B.* Ein vorwiegend α-Jonon enthaltendes Produkt entsteht beim Erhitzen von Pseudojonon mit Essigsäure oder Benzoesäure (SCHULTZ, GÖTTELMANN, D. R. P. 288688; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 561). — Kp_{28}: 146,5—147,5°; $D_4^{21,2}$: 0,9298; $n_\alpha^{21,2}$: 1,4945; $n_D^{21,2}$: 1,4984; $n_\beta^{21,2}$: 1,5083; $n_\gamma^{21,2}$: 1,5173 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 17). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1835 kcal/Mol (ROTH, MURAWSKI, s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. [Berlin 1923], S. 1599; vgl. a. R., *Z. El. Ch.* **17**, 791). — Liefert bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol 1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butyl]-cyclohexen-(3) (SKITA, *B.* **45**, 3313), mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (SK.; RUZICKA, *Helv.* **2**, 359) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (R.) Tetrahydrojonon (S. 43), mit 3 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig (SK., *B.* **48**, 1495) oder von Platinschwarz in Äther (R.) Tetrahydrojonol (Ergw. Bd. VI, S. 34). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol ein Öl [Dihydrojonol (?), Kp_{14}: 135—140°], das bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-α-butenyl]-cyclohexan (?) (S. 93) liefert (R.). Bei der Destillation des aus α-Jonon und Hydrazinhydrat in Alkohol entstehenden Hydrazons mit Ätzkali entsteht α-Jonan (Ergw. Bd. V, S. 92) (KISHNER, Ж. **43**, 1398; *C.* **1912** I, 1622).

9. ***1.1.3-Trimethyl-2-[γ-oxo-butenyl]-cyclohexen-(5), natürliches Iron, β-Iron*** $C_{13}H_{20}O$ = $\begin{matrix} HC—C(CH_3)_2—CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC—CH_2—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 169).* Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther Tetrahydroiron (S. 43) (RUZICKA, *Helv.* **2**, 357).

10. ***1.3-Dimethyl-1.4-diallyl-cyclopentanon-(5)*** oder ***2.4-Dimethyl-1.1-diallyl-cyclopentanon-(5)*** $C_{13}H_{20}O$ = $\begin{matrix} CH_2:CH\cdot CH_2\cdot(CH_3)C—CO—CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \\ CH_2—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—CO—C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2 \\ H_2C—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ [1]). Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.4-Dimethyl-2-allyl-cyclopentanon-(3) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1622). — Kp_{15}: 116—119° (korr.). D_4^{20}: 0,8994. n_D^{20}: 1,4676. $[\alpha]_D^{20}$: +74° 7'.

11. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyl-4-allyl-cyclopenten-(1)-on-(5), Allylisothujon*** $C_{13}H_{20}O$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C—CH_3 \\ | \quad\quad >CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ CO—CH<—CH_2\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Isothujon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (HALLER, *C. r.* **157**, 967). — Kp_{18}: 144° bis 146° (korr.). D_4^{20}: 0,9280. n_D^{20}: 1,4930.

12. ***Cyclohexyl-[cyclohexen-(1)-yl]-keton, 1-Hexahydrobenzoyl-cyclohexen-(1)*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot C<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzoesäurechlorid und Cyclohexylmagnesiumbromid bei —10° in Äther (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 773). — Kp_9: 136°.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 117—118°; leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Methanol (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 773).

13. ***1.7.7-Trimethyl-3-propyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Propyliden-d-campher, α-Propyliden-d-campher*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 170).* *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid (RUPE, ISELIN,

$$\begin{matrix} H_2C—C(CH_3)—CO \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH—C:CH\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$$

[1]) Zur Konst. vgl. Anm. 2 auf S. 8.

B. **49**, 32). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{13}: 121—122° (korr.). D_4^{20}: 0,9448; n_α: 1,4871; n_D: 1,4904; n_β: 1,4990; n_γ: 1,5062 (R., I.). $[\alpha]_D^{20}$: +173,0°; $[\alpha]_\beta$: $[\alpha]_\alpha$ = 2,30 (R., I., *B.* **49**, 32; R., *A.* **409**, 332). $[\alpha]_D^{20}$: +171,3° (in Alkohol; p = 10); $[\alpha]_D^{20}$: +157,4° (in Benzol; p = 10) (R., I.; R.). Optische Drehung der Lösungen in Alkohol und Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., I.; R.

14. ***1.7.7-Trimethyl-3-allyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Allyl-d-campher, α-Allyl-d-campher*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 171)*. *B.* Aus Campher bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in Äther (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 207). — Kp_{12}: 118°. D_0^0: 0,969. $[\alpha]_D^{16}$: +80° 7′ (in Alkohol; c = 10). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Allyl-borneol. Wird von Natriumamalgam in saurer Lösung nicht angegriffen.

H_2C—$C(CH_3)$—CO
| $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CH·CH_2·CH:CH_2

Oxim $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}$:N·OH *(S. 171)*. Rhombische Prismen (aus Alkohol); tritt außerdem in einer unbeständigen Modifikation auf (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 236). F: 101°. Kp_{16}: 158°. Leicht löslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{16}$: +58° 10′ (in Alkohol; c = 2,5). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid Allyl-[2.2.3-trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-essigsäurenitril; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure scheint dasselbe Produkt zu entstehen. Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 160°.

9. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$.

1. ***1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(2)*** $C_{14}H_{22}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2——CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Calciumhydrid auf dampfförmiges 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1169). — Menthol-artig riechende Flüssigkeit. Kp_{40}: 175°. D^{12}: 0,9926. n_D^{12}: 1,500. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin zu 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(2), durch Natrium und Alkohol zu 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanol-(2) reduziert.

Oxim $C_{14}H_{23}ON = C_{14}H_{22}$:N·OH. Kp_{30}: 160—165° (G., T., *C. r.* **169**, 1170).

Semicarbazon $C_{15}H_{25}ON_3 = C_{14}H_{22}$:N·NH·CO·$NH_2$. Krystalle. F: 177—178° (G., T., *C. r.* **169**, 1170).

2. ***1-Methyl-2 (oder 4)-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{22}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO——CH_2}>CH_2$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ *(vgl. S. 171)*. *B.* Durch Einw. von Calciumcarbid oder besser von Calciumhydrid auf dampfförmiges 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (TABOURY, GODCHOT, *C. r.* **169**, 64). — Kp_{55}: 185°. D^{16}: 0,9646. n_D^{16}: 1,497.

Oxim $C_{14}H_{23}ON = C_{14}H_{22}$:N·OH *(vgl. S. 172)*. F: 153—154° (G., T., *C. r.* **169**, 64).

3. ***1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4)*** $C_{14}H_{22}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CO——CH_2}>CH_2$ *(S. 172)*. *B.* Bei der Einw. von Calciumhydrid oder Calciumcarbid auf dampfförmiges 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1169). Bei der Einw. von Natriumamid und CO_2 auf 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in Äther, neben 3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2155). — Kp_{25}: 173—174° (L., P.); Kp_{50}: ca. 185° (G., T.). D_4^{20}: 0,9728 (L., P.); D^{16}: 0,9659 (G., T.). n: 1,4986 (L., P.); n_D^{16}: 1,4968 (G., T.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin 1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(4) (G., T.).

Oxim $C_{14}H_{23}ON = C_{14}H_{22}$:N·OH. Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2156), 155° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1169).

4. ***1.7.7-Trimethyl-3-butyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Butyliden-d-campher, α-Butyliden-d-campher*** $C_{14}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher bei der Einw. von Propylmagnesiumbromid (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 33). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 131—132°; D_4^{20}: 0,9380; n_α: 1,4862; n_D: 1,4895; n_β: 1,4978; n_γ: 1,5049 (R., I.). $[\alpha]_D^{20}$: +162°; $[\alpha]_\beta$: $[\alpha]_\alpha$ = 2,30 (R., I.; R., *A.* **409**, 332). $[\alpha]_D^{20}$: +149,3° (in Benzol; p = 10); optische Drehung der Lösung in Benzol bei verschiedenen Wellenlängen: R., I.; R.

H_2C—$C(CH_3)$—CO
| $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——C:CH·CH_2·CH_2·CH_3

10. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-isoamyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Isoamyliden-d-campher, α-Isoamyliden-d-campher*** $C_{15}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher und Isobutylmagnesiumbromid (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 35). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 136—138° (korr.); D_4^{20}: 0,9275; $n_α$: 1,4842; n_D: 1,4877; $n_β$: 1,4959; $n_γ$: 1,5029 (R., I.). $[α]_D^{20}$: +156,7°; $[α]_β$: $[α]_α$ = 2,32 (R., I.; R., *A.* **409**, 332). $[α]_D^{20}$: +145,0° (in Benzol; p = 10); optische Drehung der Lösung in Benzol bei verschiedenen Wellenlängen: R., I.; R. — Liefert bei der Ozonspaltung Campherchinon, Camphersäure und Isovaleriansäure (R., I., *B.* **49**, 35). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in dauernd neutraler Lösung 3-Isoamyl-d-campher (R., I., *B.* **49**, 47).

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH——C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

2. ***1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{15}H_{24}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C——CH_2\ H_2C——CH_2\ H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH—HC\cdot CO\cdot CH—HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$$

. *B.* Aus 1.3-Dicyclopentyliden-cyclopentanon-(2) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **389**, 182). — Schwach riechende Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen in Eis, schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Kp_{12}: 165—170°. D^{19}: 0,9925. n_D^{19}: 1,4956. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 eine Säure [δ-Oxo-α.δ-dicyclopentyl-n-valeriansäure(?)], deren Semicarbazon bei 195—196° schmilzt. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanol-(2).

Oxim $C_{15}H_{25}ON = C_{15}H_{24}{:}N\cdot OH$. F: 85—86° (WALLACH, *A.* **389**, 182).

Semicarbazon $C_{16}H_{27}ON_3 = C_{15}H_{24}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 188—190° (WALLACH, *A.* **389**, 182).

11. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{26}O$.

1. ***1-Methyl-3-[β.ζ-dimethyl-α.ζ (oder α.ε)-heptadienyl]-cyclohexanon-(5)*** $C_{16}H_{26}O = CH_2{:}C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3){:}CH\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CO}{>}CH_2$ oder $(CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}CH\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CO}{>}CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[β.ζ-dimethyl-α.ζ(oder α.ε)-heptadienyl]-cyclohexanol-(5) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 333). — Kp_{15}: 172°. $D_4^{18,5}$: 0,907. $n_D^{18,5}$: 1,4916. — Addiert in Chloroform-Lösung 4 Atome Brom; das Reaktionsprodukt spaltet freiwillig Bromwasserstoff ab. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Ausgangsmaterial zurück.

2. ***2-Methyl-5-isopropyl-1.1-diallyl-cyclohexanon-(6), 2.2-Diallyl-p-menthanon-(3), 2.2-Diallyl-menthon*** $C_{16}H_{26}O$ = $CH_3\cdot HC{<}{CH_2——CH_2 \atop C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 2-Allyl-menthon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Allyljodid in Toluol (HALLER, *C. r.* **156**, 1205). — Kp_{13}: 146—147°. $[α]_D$: +25° 50′. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid.

3. ***1.3-Dimethyl-5-[2.4-dimethyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4)*** $C_{16}H_{26}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}{>}C{:}C{<}{CO\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}CH_2$. *B.* Durch Einw. von Calciumhydrid auf dampfförmiges 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **169**, 1170). — Kp_{40}: 184—185°. D^{19}: 0,956. n_D^{19}: 1,493. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.3-Dimethyl-5-[2.4-dimethyl-cyclohexyl]-cyclohexanol-(4). Gibt ein öliges Oxim; ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

4. ***1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4)*** $C_{16}H_{26}O = {(CH_3)_2CH\cdot HC—CH_2 \atop H_2C—CH_2}{>}C{:}C{<}{CO—CH_2 \atop CH_2—CH\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3) beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung oder, neben anderen Produkten, bei der Umsetzung mit Bromessigester und Zink in Benzol (WALLACH, *A.* **414**, 223, 226). — Krystalle (aus Methanol). F: 77—78°. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Methanol 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyl]-cyclopentanon-(4). Bei der Reduktion mit Natrium in alkal. Lösung bildet sich 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyl]-cyclopentanol-(4).

---

[1]) Zur Konst. vgl. Anm. 2 auf S. 8.

Oxim $C_{16}H_{27}ON = C_{16}H_{26}:N\cdot OH$. Beginnt bei ca. 125° sich zu zersetzen; ist bei 149° klar geschmolzen (WALLACH, *A.* **414**, 223).

Semicarbazon $C_{17}H_{29}ON_3 = C_{16}H_{26}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 192,5° (WALLACH, *A.* **414**, 223).

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Oxo-Verbindungen C_7H_6O.

1. ***1¹-Oxo-1-methyl-benzol, Benzaldehyd, Bittermandelöl*** $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$ *(S. 174)*.

Vorkommen und Bildung.

Über das Vorkommen von Benzaldehyd im Pflanzenreich vgl.: E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. I [Leipzig 1928], S. 668. Benzaldehyd findet sich in amygdalinähnlich-gebundener Form in Cystopteris alpina Desv. (MIRANDE, *C. r.* **167**, 695), in Chrysophyllum-Samen (SACK, *C.* **1911** I, 1367) und in Blättern und Stengeln von Centaurea Crocodylium L. (MI., *C. r.* **155**, 925).

Benzaldehyd entsteht durch Schütteln von Benzol mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Chlorwasserstoff bei 40—50° unter 90 Atm. Druck (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 281212; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 169). In geringer Menge durch elektrolytische Oxydation von Toluol in verd. Schwefelsäure an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden (FICHTER, STOCKER, *B.* **47**, 2017; F., *Z. El. Ch.* **19**, 782; REITLINGER, *Z. El. Ch.* **20**, 268). In geringer Menge bei langandauernder Einw. von Sonnenlicht auf Toluol in Sauerstoffatmosphäre in Gegenwart von Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 39; *R. A. L.* [5] **20** II, 674). Aus Benzylchlorid beim Kochen mit einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Hexamethylentetramin-Lösung (SOMMELET, *C. r.* **157**, 852; Fabr. DE LAIRE, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197) oder durch Kochen der Verbindung von Hexamethylentetramin mit Benzylchlorid *(vgl. Hptw. Bd. I, S. 588)* mit Wasser (So.). Benzaldehyd entsteht aus Benzylalkohol durch Schütteln mit Palladiumschwarz in einer CO_2-Atmosphäre (WIELAND, *B.* **45**, 493), durch Einw. von Chloral in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRANKFORTER, KRITCHEVSKI, *Am. Soc.* **36**, 1520), ferner in geringer Menge bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf 180° (SZPERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* **1918** I, 909) oder durch Leiten der Dämpfe mit Ammoniak über Thoriumdioxyd bei 380° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 160; M., *Ch. Z.* **34**, 1184). Benzaldehyd bildet sich beim Erhitzen von Dibenzyläther mit Schwefel unterhalb 200° (Sz., W.-K., *C.* **1918** I, 910). In geringer Menge beim Überhitzen von Benzophenon (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 704) oder Benzoesäure (H. M., Ho., *M.* **38**, 345, 351). Entsteht fast quantitativ beim Einleiten von Wasserstoff in eine siedende Lösung von Benzoylchlorid in Xylol in Gegenwart eines Palladium-Bariumsulfat- oder Nickel-Katalysators (ROSENMUND, *B.* **51**, 591). Man erhält geringe Mengen von Benzaldehyd, wenn man Benzylsulfonsäure (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **71**, 184) oder Benzylamin (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 173) in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffperoxyd und Ferrosulfat destilliert. Durch Kochen von Benzylamin mit Isatin oder Alloxan in Stickstoffatmosphäre (TRAUBE, *B.* **44**, 3148). Man erhält Benzaldehyd fast quantitativ durch Reduktion von Benzoesäure-phenylimid-chlorid mit Zinnchlorür in chlorwasserstoffhaltigem Äther und Destillation des entstandenen Zinndoppelsalzes des Benzalanilins mit Wasserdampf aus salzsaurer Lösung (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1929). — Aus dem Ammoniumsalz der Phenylessigsäure durch Oxydation mit verd. Wasserstoffperoxyd (DAKIN, *Am.* **44**, 47). Beim Belichten von Mandelsäure in Gegenwart von Eisensalzen (BENRATH, *A.* **382**, 226). Durch Oxydation von Mandelsäureamid in Methanol mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (WEERMAN, *R.* **37**, 23). Aus Phenylaminoessigsäure durch Kochen mit Alloxan, Isatin, Benzochinon oder Toluchinon in Wasser in Stickstoff-Atmosphäre (TRAUBE, *B.* **44**, 3147) oder durch Einw. von Tyrosinase (aus Champignons) in Gegenwart von p-Kresol (CHODAT, SCHWEIZER, *C.* **1915** II, 194; *Bio. Z.* **57**, 432). Entsteht bei der Einw. von Brom auf 4-Amino-benzhydrol oder (neben 2.4.6-Tribrom-anilin) auf 3.5-Dibrom-4-amino-benzhydrol in Chloroform (CLARKE, ESSELEN, *Am. Soc.* **33**, 1135, 1139); analog entsteht Benzaldehyd aus anderen substituierten Amino-benzhydrolen (ESS., CL., *Am. Soc.* **36**, 309); auch bei der Einw. von salpetriger Säure oder Salpetersäure auf verschiedene substituierte Benzhydrole entsteht Benzaldehyd (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* **38**, 1207). — Über ältere und neuere Darstellungsmethoden vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 206.

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{10}: 60,6°; Kp_{15}: 67,9°; Kp_{20}: 73,8°; Kp_{40}: 89,0°; Kp_{100}: 111,8°; Kp_{760}: 178,1° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 249, 290). Einfluß eines Zusatzes von Benzoesäure auf den Siedepunkt von Benzaldehyd: PAUL,

SCHANTZ, *Ar.* **257**, 106. $D_4^{17,6}$: 1,0492 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 119). Oberflächenspannung bei 30,2° (37,4 dyn/cm) und 50° (35,3 dyn/cm): MORGAN, OWEN, *Am. Soc.* **33**, 1717. $n_\alpha^{17,6}$: 1,5395; $n_D^{17,6}$: 1,5463; $n_\beta^{17,6}$: 1,5628; $n_\gamma^{17,6}$: 1,5773 (AU., EIS.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1063; des Dampfes: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1097; STRASSER, *C.* **1915** I, 1159; der alkoh. Lösung: P., MCCL. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform, neutralem, alkalihaltigem, angesäuertem und phenolhaltigem Alkohol: WALJASCHKO, Ж. **42**, 760, 793; *C.* **1910** II, 1751; in Hexan und Wasser: W., Ж. **42**, 1002; *C.* **1910** II, 1752; in Alkohol und in Schwefelsäure: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1122. Quantitative Bestimmung der ultravioletten Absorption in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *B.* **47**, 1716. Emissionsspektra der festen Lösungen von Benzaldehyd bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: GOLDSTEIN, *C.* **1911** II, 342; *Phys. Z.* **12**, 618; unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen: G., *C.* **1910** I, 2057; *Phys. Z.* **11**, 430. Dielektr.-Konst. bei 1,3°: 19,9; bei 19,5°: 18,1 (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 581). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] **19**, 50. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 215. Elektrische Aufladung beim Durchperlen von Gasen: COEHN, MOZER, *Ann. Phys.* [4] **43**, 1068. Elektroosmose: COEHN, RAYDT, *Ann. Phys.* [4] **30**, 789.

Lösungsvermögen für Actinium-Emanation: v. HEVESY, *C.* **1912** I, 469; für Kupfersalze: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 102; für Helianthin: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1379. Löslichkeit in den wäßr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 126, 129, 136, 150. Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* **14**, 755. Beispiele für das kryoskopische Verhalten von Benzaldehyd: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 233 (in Schwefelsäure); MASCARELLI, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **19** II, 413; *G.* **42** I, 112 (in Dicyclohexyl); BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 313 (in Nitrobenzol). Thermische Analyse der binären Systeme mit Antimontrichlorid, Antimontribromid und Trichloressigsäure s. S. 118 (additionelle Verbindungen). Einfluß eines Zusatzes von Benzoesäure auf den Siedepunkt von Benzaldehyd: PAUL, SCHANTZ, *Ar.* **257**, 106. Diffusionsgeschwindigkeit von Benzaldehyd in Methanol und Benzol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 417. Elektrisches Leitvermögen von Kupfersalzen in Benzaldehyd: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 125; von $MoCl_5$ in Benzaldehyd: LLOYD, *J. phys. Chem.* **17**, 594; von Benzaldehyd in flüssigem Schwefeldioxyd ohne und mit Zusatz von Bromwasserstoff: BAGSTER, STEELE, *Chem. N.* **105**, 170; von Tetraäthylammoniumjodid in Benzaldehyd bei 20—60° und unter 1—3000 kg/cm² Druck: SCHMIDT, *Ph. Ch.* **75**, 315. Potentialdifferenzen an der Grenze von Benzaldehyd und wäßr. Salzlösungen: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 397; *Z. El. Ch.* **19**, 471. Benzaldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure nicht mit orangeroter, sondern mit gelber Farbe (PFEIFFER, *A.* **383**, 110; REDDELIEN, *B.* **45**, 2905; vgl. BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 775). Benzaldehyd hemmt die photochemische Oxydation von Sulfit-Lösungen (BIGELOW, *Ph. Ch.* **26**, 531; MATHEWS, WEEKS, *Am. Soc.* **39**, 645).

Chemisches Verhalten.

Veränderungen durch physikalische Einflüsse, Oxydation. Bei langem Belichten von Benzaldehyd im geschlossenen Rohr entsteht außer dem bei 247—248° schmelzenden Tribenzaldehyd und anderen Produkten noch ein bei 144—145° schmelzender Tribenzaldehyd (S. 118) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1559; *R. A. L.* [5] **20** I, 882). Benzaldehyd zerfällt beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 775) oder in Gegenwart von Palladiummohr (KNOEVENAGEL, TOMASCZEWSKI, *B.* **36**, 2830) auf ca. 170° zum kleinen Teil, beim Erhitzen mit Palladiummohr auf 300° zu 62% (KUSNEZOW, Ж. **45**, 567; *C.* **1913** II, 1377) in Benzol und Kohlenoxyd. — Wasserhaltiger Benzaldehyd gibt beim Schütteln mit Palladiumschwarz in CO_2-Atmosphäre Benzoesäure (WIELAND, *B.* **45**, 2609). Benzaldehyd gibt in Petroläther-Lösung beim Belichten mit der Quarzlampe in Gegenwart von Sauerstoff bei —70° bis —80° neben wenig Benzoesäure eine Verbindung, die aus Kaliumjodid-Lösung Jod ausscheidet und rasch in Benzoesäure übergeht (Benzopersäure ?) (SUIDA, *B.* **47**, 469). Geschwindigkeit der Oxydation des unverdünnten Benzaldehyds und seiner Lösungen in Benzol und Alkohol durch Luftsauerstoff unter der Einw. von ultravioletten Strahlen: KAILAN, *M.* **33**, 1318. Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 80° und 131°: STAUDINGER, *B.* **46**, 3531. Beschleunigung der Reaktion von reinem und wasserhaltigem Benzaldehyd mit Sauerstoff durch Palladiumschwarz: WIELAND, *B.* **45**, 2612[1]). Ionisierung von Sauerstoff bei der Oxydation des Benzaldehyds: JORISSEN, VOLLGRAFF, *Ph. Ch.* **90**, 553. Bromwasser oxydiert Benzaldehyd bei Zimmertemperatur zu Benzoesäure (ANDERSON, *Am.* **49**, 181). Bei der Belichtung von Benzaldehyd im geschlossenen Rohr in Gegenwart von Jod, Jodosobenzol oder Jodbenzol entstehen neben viel Benzoesäure in wechselnder

---

[1]) Aus neuerer Zeit vgl. über die Autoxydation des Benzaldehyds z. B. JORISSEN, VAN DER BECK, *R.* **49**, 138; BAILEY, *Soc.* **1930**, 104; BERL, WINNACKER, *Ph. Ch.* [A] **148**, 261; WIELAND, RICHTER, *A.* **486**, 226; daselbst weitere Literatur.

Menge Tribenzaldehyd, Benzylbenzoat, Tetrabenzaldehyd (?) und Benzoyljodid (?) (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **19** I, 384; MASC., BOSINELLI, *R. A. L.* [5] **19** I, 562; *G.* **42** I, 85); bei der Belichtung in Gegenwart von Jod wurde außerdem eine kleine Menge Isobenzil isoliert (MASC., *R. A. L.* [5] **19** II, 300). Oxydation zu Benzoesäure wird auch bewirkt durch Behandeln von Benzaldehyd mit Jodstickstoff (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 452) und durch Belichten von Benzaldehyd in Gegenwart von benzoesaurem Kupfer in Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 187; *R. A. L.* [5] **24** I, 97).

Reduktion, Einw. sonstiger anorganischer Stoffe. Bei der elektrolytischen Reduktion in Alkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure an Cadmium-Kathoden erhält man Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin, Toluol, Stilben und Benzylalkohol, aber, entgegen der Angabe von LAW (*Soc.* **91**, 755), kein Benzol (SCHEPSS, *B.* **46**, 2569). Benzaldehyd gibt bei der Hydrierung in Alkohol mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, *B.* **48**, 1493) oder von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **154**, 360; *A. ch.* [9] **1**, 152) Benzylalkohol; in essigsaurer Lösung entsteht mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin Toluol, mit 5 Mol Wasserstoff Hexahydrotoluol (SK.). Liefert bei der Reduktion mit Magnesiumamalgam in Äther bei 0° Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (CIUSA, MILANI, *R. A. L.* [5] **22** II, 685; *G.* **45** I, 84). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, *B.* **46**, 1840) oder beim Erhitzen mit Hydrazin auf 200° Toluol (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2212). Verhalten bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam: COHEN, *R.* **38**, 122.

Beim Schütteln von Benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,37) bei 0° entsteht Benzaldehydsalpetersäure (S. 118) (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 235). — {Mit Wasserstoffpersulfid ..... erhält man ein harzartiges Kondensationsprodukt ..... (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780)}; vgl. BLOCH, HÖHN, BUGGE, *J. pr.* [2] **82**, 473). Verhalten von Benzaldehyd gegen $Na_2S_2O_4$: BINZ, *B.* **50**, 1275, 1284; D. R. P. 303478; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 91. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von Benzaldehyd in absol. Alkohol entsteht α-Selenobenzaldehyd (S. 145); in chlorwasserstoffgesättigtem Alkohol entsteht β- und γ-Selenobenzaldehyd (S. 145, 146) (VANINO, SCHINNER, *J. pr.* [2] **91**, 124). Beim Überleiten der Dämpfe von Benzaldehyd mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 420—440° erhält man Benzonitril neben anderen Produkten (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 216; *Bl.* [4] **23**, 240; MAILHE, *A. ch.* [9] **13**, 210; *C.* **1920** I, 115).

Beispiele für die Einw. organischer Stoffe. Benzaldehyd gibt mit Acetylen-natrium bei —5° Benzylbenzoat (HESS, MUNDERLOH, *B.* **51**, 384). Liefert bei der Kondensation mit Phenylnitromethan in Gegenwart eines aliphatischen Amins hochschmelzendes und niedrigschmelzendes α-Nitro-stilben und in geringerer Menge α.γ-Dinitro-α.β.γ-triphenyl-propan, α-Nitro-α.β.γ-triphenyl-α-propylen (?) und 3.4.5-Triphenyl-isoxazol (HEIM, *B.* **44**, 2017; vgl. a. KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4508)[1]). — {Beim Erwärmen mit Natriummethylat entsteht ein Niederschlag $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)(ONa)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (?) ..... (CLAISEN, *B.* **20**, 646)}; vgl. dazu TISCHTSCHENKO, WELZ, RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, Ж. **44**, 141; *J. pr.* [2] **86**, 322). Benzaldehyd gibt mit Guajacol in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 0° 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-triphenylmethan (?) (MANCHOT, *B.* **43**, 950). Kondensiert sich mit Resorcin in Natronlauge zu 2.4-Dioxy-benzhydrol (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 79). Gibt mit 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-triphenylmethan (SZÉKI, *B.* **44**, 1476). — Beim Belichten von Benzaldehyd in Gegenwart von Acetophenon entsteht ein dunkelgelbes, leicht schmelzbares Pulver (PATERNÒ, *G.* **44** I, 152). Benzaldehyd gibt mit ω-Chlor- oder ω-Bromacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd (WIDMAN, *B.* **49**, 478). Durch Einw. von Licht auf ein Gemisch aus Benzaldehyd und Benzophenon entsteht eine Additionsverbindung aus 2 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Benzophenon (s. dort) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1560; **47**, 1807; *R. A. L.* [5] **23** I, 859). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° entsteht Triphenyläthylen (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 89); Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., K. Benzaldehyd gibt mit Diacetylmonoxim in Gegenwart von 33%iger Kalilauge Benzaldiacetylmonoxim $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$ und eine Verbindung $C_{29}H_{24}O_4N_2$ (s. bei Benzaldiacetylmonoxim) (DIELS, SHARKOFF, *B.* **46**, 1864); mit Diacetylmonoxim und konz. Salzsäure entsteht die Verbindung

$$C_6H_5\cdot C\begin{matrix} \diagup O-C-CH_3 \\ \quad\ |\ \ >O \\ \diagdown\!\!\diagdown N-C-CH_3 \end{matrix}$$

(Syst. No. 4403) (D., RILEY, *B.* **48**, 903), mit Diacetylmonoxim, Ammoniak und Alkohol die Verbindung

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C(OH)\cdot CH_3 \\ \| & & | \\ N\cdot CH(C_6H_5)\cdot & & N\cdot OH \end{matrix}$$

(Syst. No. 3509) (D.,

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* **54**, 3197; KOHLER, BARRETT, *Am. Soc.* **46**, 2105.

B. 51, 968). Kondensiert sich mit Methylacetylaceton und Dimethylacetylaceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei —15° zu der Verbindung $C_{25}H_{23}O_2Cl$ (S. 118) (RYAN, DUNLEA, *B.* 47, 2425). Liefert mit Oxymethylen-butanon und konz. Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure die Verbindungen $C_{18}H_{17}OCl$ bezw. $C_{18}H_{17}OBr$ (S. 118) (DIELS, ILBERG, *B.* 49, 163).

Die Kondensation von Benzaldehyd mit wasserfreier Blausäure in Chloroform wird durch Anwesenheit von Alkaloiden stark beschleunigt; man erhält dabei in Gegenwart von Chinidin schwach linksdrehendes, in Gegenwart von Chinin schwach rechtsdrehendes Mandelsäurenitril (BREDIG, FISKE, *Bio. Z.* 46, 10). Rechtsdrehendes Mandelsäurenitril erhält man auch aus Benzaldehyd und Blausäure bei Gegenwart von Emulsin (ROSENTHALER, *Bio. Z.* 14, 238)[1]). Gleichgewicht zwischen Benzaldehyd, Blausäure und Mandelsäurenitril in wäßr. Lösung: WIRTH, *Ar.* 249, 391. Durch Schütteln von Benzaldehyd mit je 1 Mol Hydrazinhydrochlorid und KCN in verd. Methanol in der Kälte entsteht Benzalhydrazino-phenylessigsäurenitril $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (DARAPSKY, *J. pr.* [2] 97, 202); bei Anwendung von 2 Mol Benzaldehyd oder von Hydrazin-bishydrochlorid erhält man Benzaldazin und weiße, in Äther unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 215° und der annähernden Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (D.). Verhalten beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Phenylessigsäureanhydrid: BAKUNIN, FISCEMAN, *G.* 46 I, 92. Benzaldehyd gibt mit Natrium und Fluoressigsäuremethylester unterhalb 0° α-Fluor-zimtsäuremethylester (SWARTS, *Bl.* [4] 25, 326). Beim Erhitzen mit Isovaleriansäureanhydrid und isovaleriansaurem Natrium auf 150° entsteht α-Isopropyl-β-phenyl-äthylen; bei 100—105° entsteht außerdem α-Isopropylzimtsäure (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG, *B.* 51, 1064). Beim Erhitzen mit Isovaleriansäureanhydrid und Natriumacetat erhält man Zimtsäure und wenig α-Isopropyl-β-phenyl-äthylen (SCH., G., H.). Benzaldehyd gibt mit Oxalylbromid in Petroläther Oxalsäure-bis-[α-brom-benzylester] (STAUDINGER, ANTHES, *B.* 46, 1435; ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1741); reagiert analog mit Oxalylchlorid (ST., A.). Die Kondensation mit Malonsäure zu Benzalmalonsäure findet bei 100° in Gegenwart von $K_2S_2O_7$ (ODELL, HINES, *Am. Soc.* 35, 82), sowie von Aminosäuren oder Peptonen statt (DAKIN, *J. biol. Chem.* 7, 49); Natriummalonat kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Aminosäuren bei 37° (D.). — Läßt man auf das Reaktionsprodukt von Mandelsäurenitril und Thionylchlorid Benzaldehyd einwirken, so erhält man ω.ω-Bis-phenylchloracetylamino-toluol $(C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 941) (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] 11, 758). Bei der Einw. von Diazoessigester auf Benzaldehyd bei 160—170° bilden sich zwei isomere Benzalphenylglycerinsäureäthylester $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot O \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot O \end{matrix} \rangle CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2854) (DIECKMANN, *B.* 43, 1028; vgl. BUCHNER, CURTIUS, *B.* 18, 2374). Benzaldehyd gibt mit β-Isonitroso-lävulinsäure in konz. Salzsäure 5-Oxo-4-benzal-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol (DIELS, SCHLEICH, *B.* 49, 286).

Über Verbindungen von Benzaldehyd mit Anilin und Schwefeldioxyd vgl. M. MAYER, *G.* 42 I, 50. Benzaldehyd kondensiert sich mit 2-Amino-phenylmercaptan-hydrochlorid zu 2-Phenyl-benzthiazol (A. W. HOFMANN, *B.* 13, 1236; BOGERT, STULL, *Am. Soc.* 47, 3080; vgl. CLAASS, *B.* 49, 1143). Benzaldehyd gibt in trocknem Äther in Gegenwart von Natrium mit Glycinäthylester das Natriumsalz des dem höherschmelzenden Phenylserin entsprechenden N-Benzalphenylserins $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2Na) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, mit Carbäthoxyglycinäthylester die Verbindung $HO_2C \cdot NH \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1290) und deren Äthylester (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1742). Kondensiert sich mit dem Oxim des [2-Formyl-phenyl]-glycins zu einer Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (s. bei dem Oxim von [2-Formyl-phenyl]-glycin, Syst. No. 1873) (GLUUD, *B.* 48, 430). Über Kondensation von Benzaldehyd mit aromatischen Aminosulfonsäuren zu Triphenylmethan-Farbstoffen vgl. z. B. BAYER & Co., D. R. P. 269214; *C.* 1914 I, 437; *Frdl.* 11, 231. — Benzaldehyd gibt mit Methylamin und Acetylbrenztraubensäureäthylester 4.5-Dioxo-1-methyl-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin; analog verläuft die Reaktion mit aromatischen Aminen und mit Benzoylbrenztraubensäureäthylester (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971, 283305, 290531; *C.* 1915 I, 28, 926; 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 792, 793, 796). Die mit Brenztraubensäure und m-Phenylendiamin in alkoh. Lösung entstehende Verbindung ist nicht $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C:N \\ HC:C(CO_2H) \end{matrix} \rangle C_6H_4 \langle \begin{matrix} N:C \cdot C_6H_5 \\ C(CO_2H):CH \end{matrix}$ *(vgl. S. 200)*, sondern N.N'-Bis-[α-carboxy-cinnamal]-m-phenylendiamin $C_6H_4[N:C(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5]_2$ *(Hptw. Bd. XIII, S. 51)* (BODFORSS, *A.* 455, 49, 58). — Geschwindigkeit der Reaktion von Benzaldehyd mit Phenylhydrazin: GRASSI, *G.* 40 II, 152; ODDO, *G.* 43 II, 358; 45 I, 281. Benzaldehyd gibt beim Kochen mit Benzanilid-phenylhydrazon (Syst. No. 2013) in Alkohol 1.3.4.5-Tetraphenyl-1.5-dihydro-1.2.4-triazol (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* 43, 3009). Benzaldehyd kondensiert sich mit Chrysoidin nicht entsprechend der Auffassung von NOELTING, WEGELIN (*B.* 30, 2596; *vgl. S. 201)* zu einem Triazin-Derivat, sondern zu 5-Amino-1-anilino-

[1]) Neuere Literatur über diesen Gegenstand s. bei SMITH, *B.* 64, 427.

2-phenyl-benzimidazol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 39); zur Konstitution der durch Kondensation von Benzaldehyd mit 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol, 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und 2.4-Diamino-3-methyl-azobenzol entstehenden Verbindungen vgl. F., *J. pr.* [2] **104**, 102; **107**, 16. — Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit 2-[α-Oxy-äthyl]-pyrrolidin, Alkohol und Salzsäure auf 120° entsteht 1-Benzyl-2-acetyl-pyrrolidin[1]) (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1901). 2-Methyl-indol kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natronlauge zu 2-Methyl-3-[α-äthoxy-benzyl]-indol (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2141).

Erwärmt man das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther 12 Stdn. mit einem zweiten Mol Benzaldehyd, so erhält man nach Zersetzung mit verd. Schwefelsäure Methylphenylcarbinol, Benzylalkohol, Acetophenon, Benzalacetophenon und Dibenzoylmethan (MARSHALL, *Soc.* **105**, 529; **107**, 511, 516)[2]); analog verläuft die Umsetzung mit Äthylmagnesiumjodid (M.). Bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Äthylmagnesiumjodid in Benzol oder Ligroin oder ohne Lösungsmittel erhält man α-Phenylpropylalkohol und Bis-[α-phenyl-propyl]-äther (ODDO, *G.* **41** I, 280). Reaktion von überschüssigem Benzaldehyd mit Propyl- und Isopropylmagnesiumjodid: M., *Soc.* **105**, 531; **107**, 519. Läßt man Phenylmagnesiumbromid in Äther auf 2 Mol Benzaldehyd einwirken, so erhält man Benzophenon, Benzylalkohol und eine geringe Menge α.α.β.β-Tetraphenyläthan (M., *Soc.* **105**, 532); bei Gegenwart von überschüssigem Magnesium entsteht Tetraphenyläthan in größerer Menge (M., *Soc.* **107**, 515). Bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther *(vgl. S. 204)* entsteht neben Phenylbenzylcarbinol nur 2.6-Diphenyl-3.4-benzo-5.6-dihydro-1.2-pyran (s. nebenstehende Formel), je nach den Reaktionsbedingungen in wechselnder Menge; in sehr verdünnter, siedender Äther-Lösung entsteht zuweilen 2.6-Diphenyl-3.4-benzo-1.2-pyran (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* **45**, 3199). Gibt mit Triphenylmethylnatrium in Äther α.β.β.β-Tetraphenyl-äthylalkohol (SCHLENK, OCHS, *B.* **49**, 611).

$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CH(C_6H_5) \cdot O \end{matrix}$

S. 186, Z. 29 v. o. Die Formel muß lauten: $C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.
S. 196, Z. 30 v. o. statt „Anilin" lies „salzsaurem Anilin".
*S. 196, Z. 38 v. o. statt „*MASSARA*" lies „*MAZZARA*".*
*S. 200, Z. 24 v. u. statt „*ERLENMEYER *sen." lies „*ERLENMEYER *jun."*
S. 200, Z. 19 v. u. statt „3765" lies „3265".

Biochemisches Verhalten.

Über das Verhalten von Benzaldehyd im Organismus und seine Giftwirkung vgl. A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1017. Nach subcutaner Injektion von Benzaldehyd fanden sich im Harn eines Hundes Hippursäure und wenig Benzoesäure (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 427). Bei der Einw. von gärender Hefe (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **62**, 478) oder von Schweineleber-Brei (PARNAS, *Bio. Z.* **28**, 291) auf Benzaldehyd entsteht Benzylalkohol. — Wirkung von Benzaldehyd auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 354; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 92. Desinfizierende Wirkung: COOPER, *Biochem. J.* **7**, 194.

Analytisches.

Spuren von Benzaldehyd geben mit Acenaphthen und konz. Schwefelsäure eine Rotviolettfärbung (DE FAZI, *G.* **46** I, 334). Über Farbreaktionen mit Phenolen und konz. Schwefelsäure vgl. SCHENK, BURMEISTER, *Ch. Z.* **39**, 465. Nachweis durch Abscheidung mit einer Lösung von Phenylhydrazin in schwefeldioxydhaltigem Wasser: BÖESEKEN, *C.* **1910** II, 1836. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 156° (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 227; CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1952), das p-Brom-phenylhydrazon bei 129° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 537; *R. A. L.* [5] **19** II, 191), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 194—195° (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **42** I, 529; *R. A. L.* [5] **20** I, 804). — Prüfung von Benzaldehyd auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 90. — Titrimetrische Bestimmung von Benzaldehyd mit neutralem und saurem Natriumsulfit gibt nur annähernd genaue Werte (FEINBERG, *Am.* **49**, 88; vgl. RIPPER, *M.* **21**, 1084). Titrimetrische Bestimmung mit Hydroxylaminhydrochlorid: NELSON, *C.* **1911** II, 913. Man läßt eine Hydrazinsulfat-Lösung von bekanntem Gehalt mehrere Stunden auf die benzaldehydhaltige Flüssigkeit einwirken, filtriert den Niederschlag ab, zersetzt den Überschuß von Hydrazin im alkalisch gemachten Filtrat durch überschüssige Jodlösung, säuert an und titriert mit Natriumthiosulfat-Lösung zurück (LAUTENSCHLÄGER, *Ar.* **256**, 82). Benzaldehyd läßt sich auch bestimmen durch Umsetzen

---

[1]) Nach einer Priv.-Mitt. von HESS (vgl. a. HESS, CORLEIS, *B.* **54**, 3010) ist für diese Verbindung auch die Struktur eines Oxazolidin-Derivates nebenstehender Formel in Betracht zu ziehen.

$\begin{matrix} H_2C-CH_2 & & \\ H_2C \quad CH & - & CH \cdot CH_3 \\ N \cdot CH(C_6H_5) \cdot O & & \end{matrix}$

[2]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von MEISENHEIMER, *A.* **442**, 180; **446**, 76.

mit Phenylhydrazin und Titration des Phenylhydrazin-Überschusses mit Mineralsäuren und Äthylorange (KLEBER, vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1913** I, 1973). Zur Bestimmung mit Phenylhydrazin nach DENNER vgl. a. WIRTH, *Ar.* **249**, 386. Gravimetrische Bestimmung als p-Nitrophenylhydrazon: FEI., *Am.* **49**, 105. Abtrennung von Benzaldehyd aus Gemischen durch Behandeln mit $NaHSO_3$: HOFFMEISTER, *C.* **1913** II, 2062. Bestimmung in Kirschwasser neben Blausäure: GOLSE, *C.* **1916** I, 1042. Zur Bestimmung neben Benzoesäure entfernt man diese mit verd. Natronlauge bei Gegenwart von Äther und verwandelt den Aldehyd in das Phenylhydrazon (GEIGER, *Am. Soc.* **40**, 1455).

Additionelle Verbindungen des Benzaldehyds.

$2C_7H_6O + H_2S_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und H_2S_2 in der Kälte (BLOCH, HÖHN, BUGGE, *J. pr.* [2] **82**, 477; BU., BL., *J. pr.* [2] **82**, 512). Durchdringend süßlich riechende Krystalle (aus CS_2). Monatelang beständig. Löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzaldehyd unter allmählicher Abscheidung von Schwefel. Zersetzt sich je nach den Darstellungsbedingungen zwischen 40° und 70°. Wird durch Wasser langsam, durch Natronlauge rasch zersetzt. Beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ und nachfolgenden Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der Dithiobenzoesäure (BU., BL.; vgl. a. BL., H., D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780; *Frdl.* **9**, 174). — $2C_7H_6O + H_2S_3$ *(vgl. S. 205)*. *B.* Aus Benzaldehyd und H_2S_3 (BL., H., BU.; BU., BL., *J. pr.* [2] **82**, 515). Prismen (aus CS_2). Zersetzt sich bei 61,5° bis 65°. Unbeständig. Verhält sich beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ wie die vorstehende Verbindung. — Benzaldehyd-salpetersäure $C_7H_6O + HNO_3$ *(S. 205)*. Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,37) bei 0° (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 235). Farbloses Öl. Erstarrt noch nicht bei —30°. Zersetzt sich an der Luft (unter Salpetersäureabgabe) und beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Äther. — $C_7H_6O + AlCl_3 + CH_3 \cdot OH$. *B.* Durch tagelanges Aufbewahren von Benzaldehyd mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Methanol (GANGLOFF, HENDERSON, *Am. Soc.* **39**, 1424). Gelbliche Krystalle. — $2C_7H_6O + SnCl_4$. *B.* Aus Benzaldehyd und Zinntetrachlorid in wasserfreiem Chloroform oder Benzol (PFEIFFER, *A.* **376**, 296). Krystalle. F: 187—189°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in heißem Benzol und siedendem Ligroin. Zersetzt sich an der Luft und in Berührung mit Wasser. — $2C_7H_6O + SnBr_4$. Krystalle. F: 127—128° (PF., *A.* **376**, 297). Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und heißem Ligroin. Färbt sich beim Aufbewahren schwach rosa. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_6O + SbCl_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). Tafeln. F: 43,5° (MENSCHUTKIN, Ж. **44**, 1931; *C.* **1913** I, **804**). Bildet mit $SbCl_3$ ein Eutektikum bei 25° und 83 Gew.-% $SbCl_3$. — $C_7H_6O + SbBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). Tafeln. F: 41,5° (M.). Bildet mit $SbBr_3$ ein Eutektikum bei 37,8° und 84,4 Gew.-% $SbBr_3$. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_7H_6O + C_2HO_2Cl_3$. Nadeln. F: 8,4° (KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 152). — Pikrat $C_7H_6O + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus Benzaldehyd und Pikrinsäure beim Erwärmen (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 239). Hellgelbe Prismen. F: 70—72°. Unlöslich in Äther. Ist unbeständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Benzaldehyd.

Tribenzaldehyd $C_{21}H_{18}O_3$.

a) Bei 247—248° schmelzende Form *(S. 206)*. Zur Bildung beim Belichten von Benzaldehyd für sich oder in Gegenwart von Jod, Jodbenzol oder Jodosobenzol vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1559; *R. A. L.* [5] **20** I, 882; MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **19** I, 384; MASC., BOSINELLI, *R. A. L.* [5] **19** I, 562; *G.* **42** I, 85. — F: 247—248° (C., S.).

b) Bei 144—145° schmelzende Form. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig: CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1559. — *B.* Neben der höherschmelzenden Form und anderen Produkten bei langer Belichtung von Benzaldehyd im geschlossenen Rohr (C., S., *B.* **44**, 1559; *R. A. L.* [5] **20** I, 882). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aceton und Essigester, in der Wärme löslich in Methanol, Alkohol und Benzol. Reagiert nicht mit Semicarbazid.

Verbindung $C_{18}H_{17}OCl$ [wahrscheinlich Chlorwasserstoff-Additionsprodukt von $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$]. *B.* Aus Oxymethylen-butanon, Benzaldehyd und konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (DIELS, ILBERG, *B.* **49**, 163). — Blättchen (aus Benzol). F: 158—159°. Löslich in Chloroform, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Verbindung $C_{18}H_{17}OBr$ (Konstitution entsprechend der Chlorverbindung, s. o.). *B.* Aus Oxymethylen-butanon, Benzaldehyd und Bromwasserstoffsäure (DIELS, ILBERG, *B.* **49**, 163). — Prismen (aus Essigester). F: 149—151°.

Verbindung $C_{25}H_{23}O_2Cl$. *B.* Man sättigt eine Mischung von Benzaldehyd und Methylacetylaceton oder Dimethylacetylaceton bei —15° mit Chlorwasserstoff und bewahrt die

Reaktionsflüssigkeit 4 Tage lang bei 0° auf (RYAN, DUNLEA, *B.* **47**, 2425). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 170° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Pyridin β-Methyl-α.α′-diphenyl-β′-benzal-tetrahydropyron

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot \dot{C}H\cdot CO\cdot \dot{C}{:}CH\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Hexaacetat der Verbindung $C_{26}H_{20}O_6$ *(S. 207).*

S. 207, Zeile 26 v. u. statt „$C_{38}H_{32}O_9 = C_{26}H_{14}O_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$" *lies* „$C_{38}H_{32}O_{12} = C_{26}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$".

Funktionelle Derivate des Benzaldehyds.

Benzaldehyd-diäthylacetal, Benzylidendiäthyläther, Benzaldiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 209).* Kp: 222° (WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1791, 1810; *C.* **1915** II, 463). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: W., B. — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Äthylbenzhydryläther und Triphenylmethan (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, Ж. **46**, 41; *B.* **47**, 50).

Benzylidendiacetat, Benzaldiacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 210). B.* Aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Kupfersulfat, Zinkchlorid oder Eisenchlorid oder bei Zusatz von wenig verd. Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 117). Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Phosphorpentoxyd und Essigsäureanhydrid (BAKUNIN, *C.* **1917** II, 523). Durch kurzes Aufbewahren von Benzaldehyd mit wenig konz. Schwefelsäure enthaltendem Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 849; SP., *M.* **36**, 38). — F: 46° (KN.), 45° (W., SP.). Kp_{20}: 154° (KN.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKA, BOLTINA, Ж. **46**, 1791, 1812; *C.* **1915** II, 463. — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam (KN.).

Benzylidendipropionat, Benzaldipropionat $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Aufbewahren von Benzaldehyd mit wenig konz. Schwefelsäure enthaltendem Propionsäureanhydrid (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 858). Öl. — Kp_{10}: 158—159°. — Ist durch heißes Wasser leicht verseifbar.

Benzaldehydschweflige Säure $C_7H_8O_4S = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$[1]) *(S. 211).* $NaC_7H_7O_4S$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 2497; in Wasser: WALJASCHKO, Ж. **42**, 760, 795; *C.* **1910** II, 1751.

Benzaldehydsalpetersäure $C_6H_5\cdot CHO + HNO_3$ s. S. 118.

Oxalsäure-bis-[α-chlor-benzylester] $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = [C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot CO—]_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Benzaldehyd und Oxalylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1436). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 212°. Spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd ab.

Oxalsäure-bis-[α-brom-benzylester] $C_{16}H_{12}O_4Br_2 = [C_6H_5\cdot CHBr\cdot O\cdot CO—]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Oxalylbromid in Petroläther (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1435; ADAMS, VOLLWEILER *Am. Soc.* **40**, 1741). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 131° (Zers.) (ST., A.); 130—131° (AD., V.). — Zerfällt beim Aufbewahren an der Luft und beim Erhitzen (ST., A.; AD., V.).

„Benzaldehydisobutylthionaminsäure" $C_{11}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?) oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?) *(S. 212).*

S. 212, Zeile 28 v. o. statt „Isobutyl-N-sulfinsäure" lies „Isobutylamin-N-sulfinsäure".

Benzaldehyd-methylimid, Benzal-methylamin $C_8H_9N = C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot CH_3$ *(S. 213).* $n_\alpha^{17,3}$: 1,5457; $n_D^{17,3}$: 1,5519; $n_\beta^{17,3}$: 1,5686 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 215). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 83. Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Die elektrolytische Reduktion zu Methylbenzylamin verläuft in alkal. Lösung an Bleikathoden bei gewöhnlicher Temperatur (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* **18**, 749). Bei der Einw. von Dimethylketen auf Benzalmethylamin in Äther entsteht neben einer Verbindung $C_{18}H_{21}O_2N$ (S. 120) und dem Lactam der β-Methylamino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure (Formel I) (Syst. No. 3183) hauptsächlich eine (nicht isolierte) Verbindung (Formel II), die beim Kochen mit Sodalösung β-[Methyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure gibt (Syst. No. 1905) (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 36).

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC —— N\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2\dot{C} —— \dot{C}O \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC — C(CH_3)_2\cdot CO \\ CH_3\cdot \dot{N} —— CO —— \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$$

— $C_8H_9N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune monokline Prismen und Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 391). — $2C_8H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Hellgelbe rhombische Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 180). — $2C_8H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 195). — $2C_8H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotes

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Bemerkung bei der formaldehydschwefligen Säure, Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

Krystallpulver (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 316). — $2C_8H_9N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarze Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 346). — $2C_8H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Roter, krystallinischer Niederschlag (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 422).

Verbindung $C_{16}H_{21}O_2N$. Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 39. — *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Dimethylketen auf Benzalmethylamin in Äther (ST., KL., KO.). — Krystalle (aus Methanol). F: 115°.

Benzaldehyd-äthylimid, Benzal-äthylamin $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_2H_5$ *(S. 213)*. Kp: 194—196° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 322). — Bei der katalytischen Hydrierung über Nickel bei 200—215° entsteht neben etwas Ammoniak, Diäthylamin, Triäthylamin und Toluol hauptsächlich Äthylbenzylamin (M.). Kondensiert sich mit Kaliumcyanat in Eisessig in Gegenwart von etwas Salzsäure zu 4.6-Dioxo-1-äthyl-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot N\text{—}CO\text{—}NH \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H\text{—}NH\text{—}\overset{|}{C}O \end{array}$$

(HALE, LANGE, *Am. Soc.* **41**, 387). — $C_9H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Rostbraune Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 392). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe, faserige Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 180). — $2C_9H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Gelbrote Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 195). — $C_9H_{11}N + HCl + PdCl_2$. Rote Blättchen (GUTBIER, FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 174). — $2C_9H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 318). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Fast schwarze Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 347). — $2C_9H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Blättchen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 422).

Benzaldehyd-geranylimid, Benzal-geranylamin $C_{17}H_{23}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot[CH_2]_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH_2$ oder Gemisch beider. Flüssigkeit. Kp_{20}: 220° (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1345).

N-Carboxymethyl-isobenzaldoxim, Isobenzaldoxim-N-essigsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\overset{}{\underset{O}{<>}}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Durch Erwärmen von β-Benzaldoxim-kalium mit chloressigsaurem Kalium in wäßr. Lösung (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 307). Durch Kochen von α-Benzaldoxim mit Chloressigsäure und überschüssiger Kalilauge (COHN, *P. C. H.* **55**, 736). — Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 183° (Zers.) (H., W.; C.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser in der Kälte (H., W.). — Wirkt reduzierend (H., W.). Beim Erwärmen mit überschüssiger Eisenchlorid-Lösung erhält man Benzaldehyd und Oximinoessigsäure (H., W.). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Benzaldehyd und Glykokoll (H., W.). Durch kurzes Kochen mit konz. Salzsäure erhält man Benzaldehyd und Hydroxylaminoessigsäure (H., W.). Beim Behandeln mit Kalilauge tritt Zersetzung ein (H., W.). — Das Natriumsalz schmeckt stark süß (C.).

Hydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 215)*. Wasserstoffperoxyd + Natriumhypochlorit rufen in der wäßrig-alkoholischen Suspension von Hydrobenzamid eine grünlichgelbe Luminescenz hervor (BLANCHETIÈRE, *C. r.* **157**, 118). Bei der Oxydation von Hydrobenzamid in Benzol mit Jod und Sodalösung entsteht 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 978; ROBIN, *A. ch.* [9] **16**, 113). Hydrobenzamid gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung an Bleikathoden Dibenzylamin und Benzylamin (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* **18**, 747). Liefert mit Chloral in Chloroform eine Verbindung vom Schmelzpunkt 137—139° (Blättchen); sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (COHN, *P. C. H.* **53**, 28). Gibt beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol ein leicht zersetzliches Additionsprodukt [F: 135° (Zers.); schwer löslich in Alkohol] (C.). — Nach BRAND, HÖING ist Hydrobenzamid sehr giftig; vgl. dagegen R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 118.

Benzal-bis-acetamid, Benzaldiacetamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 217)*. *B.* Man kocht äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd und Acetamid ca. 10 Minuten bis zum Aufhören der Wasserdampf-Entwicklung (CHATTAWAY, SWINTON, *Soc.* **101**, 1206). — Haarähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 245°. — Beim Schütteln der Suspension in Chloroform mit Chlorkalk-Lösung + verd. Essigsäure entsteht N.N'-Dichlor-benzal-bis-acetamid.

N.N'-Dichlor-benzal-bis-acetamid $C_{11}H_{12}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CH(NCl\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln einer Suspension von Benzaldiacetamid in Chloroform mit Chlorkalk-Lösung + verd. Essigsäure (CHATTAWAY, SWINTON, *Soc.* **101**, 1206). — Monokline Prismen (DRUGMAN, *Z. Kr.* **53**, 267; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 447). F: 74—75° (CH., SW.). — Ist leicht zersetzlich (DR.). Macht aus mit Essigsäure angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei (CH., SW.). Wird durch konz. Kalilauge energisch zersetzt (CH., SW.).

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 218)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzalacetessigester (ASAHINA, KURODA, *B.* **47**,

1816; vgl. RUHEMANN, *Soc.* **83**, 378; RU., WATSON, *Soc.* **85**, 459). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (A., K.), 125° (R.). — Gibt in Aceton mit $KMnO_4$ 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (A., K.). — Pikrat $C_{20}H_{22}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen mit 1 H_2O. F: 220—225° (Zers.) (A., K.).

α-Benzaldoxim, „Benz-anti-aldoxim" $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 218)* [1]. Die stabilen Krystalle sind stärker doppelbrechend als die bei rascher Abkühlung aus der Schmelze gewonnenen instabilen (WALLERANT, *C. r.* **158**, 1474). $n_\alpha^{17,6}$: 1,5853; $n_D^{17,6}$: 1,5930; $n_\gamma^{17,6}$: 1,6130 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 215). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Dämpfe: PURVIS, *Soc.* **105**, 2496. Dielektr.-Konst. der unterkühlten Flüssigkeit bei 20,1°: 3,55 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 128; *C.* **1911** I, 955). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 339. Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **101**, 554. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 2496; in Alkohol und natriumäthylat-haltigem Alkohol: WALJASCHKO, Ж. **42**, 1020; *C.* **1910** II, 1752; BRADY, *Soc.* **105**, 2115; in Alkohol, natriumäthylat-haltigem bezw. salzsäurehaltigem Alkohol und in Wasser: W., BOLTINA, Ж. **46**, 1814; *C.* **1915** II, 463; W., Ж. **46**, 1822; *C.* **1915** II, 463. — Bei der Oxydation von Benzaldoxim in Benzol mit Jod und Sodalösung entstehen Benzaldoximperoxyd (S. 122), Dibenzenyloxoazoxim $C_6H_5 \cdot C{<}^{N(:O)}_{O\text{—}N}{>}C \cdot C_6H_5$ (Hptw. Syst. No. 4629; Ergw. Syst. No. 4496) und das Benzoat des Benzaldoxims (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 341; R., *A. ch.* [9] **16**, 83). α-Benzaldoxim wird beim Behandeln mit einer alkal. Suspension von Chromohydroxyd auf dem Wasserbad zu Benzylamin reduziert (TRAUBE, PASSARGE, *B.* **49**, 1699). Bei der Einw. von flüssigem Chlorwasserstoff auf α-Benzaldoxim entsteht das bei 105° schmelzende Hydrochlorid des α-Benzaldoxims (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 679). Beim Kochen mit Pikrylchlorid in Alkohol bilden sich Benzaldehyd und Pikramid (CIUSA, *G.* **41** I, 695) [2]. α-Benzaldoxim gibt beim Kochen mit Chloressigsäure und überschüssiger Kalilauge Isobenzaldoxim-N-essigsäure (COHN, *P. C. H.* **55**, 736). Beim Verreiben des Natriumsalzes mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und verd. Sodalösung entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{13}O_3NS$ (s. bei p-Toluolsulfonsäurechlorid); in Gegenwart von verd. Natronlauge entsteht daneben Benzonitril (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 263). Bei der Reaktion von α-Benzaldoxim mit Phenylisocyanat in Äther entsteht zuerst das O-Carbanilsäure-Derivat des β-Benzaldoxims, das sich allmählich in das Derivat des α-Benzaldoxims umlagert (BR., D., *Soc.* **109**, 671). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in trocknem Chloroform das O-Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims (BR., D., *Soc.* **103**, 1616). — $C_7H_7ON + HCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von α-Benzaldoxim unterhalb 0° (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 179) oder durch Einw. von flüssigem Chlorwasserstoff auf α-Benzaldoxim (BR., D.). F: 105° (BR., D.), 103—105° (L.). Wandelt sich beim Umkrystallisieren in das niedrigerschmelzende Hydrochlorid des β-Benzaldoxims um (L.; BR., D.). — $NaC_7H_6ON + H_2O$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in natriumäthylat-haltigem Alkohol: BRADY, *Soc.* **105**, 2115; WALJASCHKO, Ж. **42**, 1020; **46**, 1826; *C.* **1910** II, 1752; **1915** II, 463.

β-Benzaldoxim, „Benz-syn-aldoxim" $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 221)* [1]. Viscosität im Gemisch mit Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **101**, 554. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BRADY, *Soc.* **105**, 2115; WALJASCHKO, Ж. **46**, 1824; *C.* **1915** II, 463. — Beim Auflösen in flüssigem Chlorwasserstoff entsteht das Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 103° (BR., DUNN, *Soc.* **109**, 679). Das Natriumsalz gibt mit Benzoylchlorid in Äther dasselbe Benzoat wie α-Benzaldoxim (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 263), beim Schütteln mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in 5%iger Natronlauge Benzonitril (F., J.), beim Behandeln mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in trocknem Äther das O-Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims (BR., DUNN, *Soc.* **103**, 1616). — Niedrigerschmelzendes Hydrochlorid $C_7H_7ON + HCl$ *(S. 222)*. *B.* Durch Umkrystallisieren von α-Benzaldoxim-hydrochlorid (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 179; BR., D., *Soc.* **109**, 657, 679). F: 63° (BR., D.). — Höherschmelzendes Hydrochlorid $C_7H_7ON + HCl$. *B.* Durch Einw. von flüssigem Chlorwasserstoff auf β-Benzaldoxim (BR., D., *Soc.* **109**, 679).

---

[1]) Die von HANTZSCH (*B.* **24**, 19) begründeten Konfigurations-Formeln der Aldoxime sind nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] unsicher geworden; eine endgültige Feststellung der Konfiguration ist bisher nicht gelungen. Bezüglich der großen Literatur über diesen Gegenstand sei verwiesen auf G. WITTIG, Lehrbuch der Stereochemie [Leipzig 1930], S. 192; vgl. ferner z. B. MEISENHEIMER, *B.* **54**, 3206; M., ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 205; M., THEILACKER, *A.* **469**, 143; BRADY, BISHOP, *Soc.* **127**, 1357; B., GOLDSTEIN, *Soc.* **1926**, 1918; B., CHOKSHI, *Soc* **1929**, 946; v. AUWERS, SEYFRIED, *A.* **484**, 194, 212.

[2]) Vgl. indessen BRADY, KLEIN, *Soc.* **127**, 846.

F: 103°. — NaC_7H_6ON. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in natriumäthylat-haltigem Alkohol: BRADY, *Soc.* 105, 2115; WALJASCHKO, Ж. 46, 1824; *C.* 1915 II, 463.

O-Methyl-benz-anti-aldoxim, α-Benzaldoxim-methyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 223)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BRADY, *Soc.* 105, 2113.

O-Methyl-benz-syn-aldoxim, β-Benzaldoxim-methyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 223)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BRADY, *Soc.* 105, 2113.

O-Carboxymethyl-benz-anti-aldoxim, α-Benzaldoxim-O-essigsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 224)*. F: 98° (COHN, *P. C. H.* 55, 736). Löslich in Äther. Das Natriumsalz schmeckt stark süß.

Benzaldoximperoxyd $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ oder vielleicht $C_6H_5 \cdot HC\overset{}{\underset{O}{<}}N \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ [1]). Konstitution nach WIELAND, Priv.-Mitt.; vgl. a. SEMPER, Diss. [München 1907], S. 40; CIUSA, PARISI, *G.* 53, 671 Anm. 8; 55, 416, 419. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Benzaldoxim in Benzol mit Jod und Sodalösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* 169, 341; R., *A. ch.* [9] 16, 83). Neben Dibenzenylazoxim und anderen Produkten bei der Oxydation von α-Benzaldoxim oder β-Benzaldoxim durch Kaliumferricyanid in verdünnter alkalischer Lösung (BECKMANN, *B.* 22, 1589, 1591). Durch Behandeln von α-Benzaldoxim mit Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung unter Kühlung (PONZIO, BUSTI, *C.* 1906 II, 232; *G.* 36 II, 339). Durch Einleiten von Stickoxyden in die äther. Lösung von α-Benzaldoxim oder β-Benzaldoxim (BE., *B.* 22, 1591). Bei der Einw. von 1 Mol N_2O_4 auf 1 Mol α-Benzaldoxim in Äther, neben Benzaldehyd, Diphenylfuroxan und Phenyldinitromethan (Hauptprodukt) (PONZIO, *G.* 36 II, 288; *J. pr.* [2] 73, 495; *R. A. L.* [5] 15 II, 119). Durch Behandeln von α-Benzaldoxim in kalter ätherischer Lösung mit Amylnitrit (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 520; FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] 73, 253) oder Äthylnitrit (F., Z.). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Phenylisonitromethan (WIELAND, SEMPER, *B.* 39, 2525). — Blättchen, die sich an der Luft gelb färben. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung bei 114—116° (W., S.), ca. 110° (R.), 105° (BE.; F., Z.) oder 160° (MAQUENNE'scher Block) (R.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Eisessig, löslich in warmem Chloroform und Benzol; unlöslich in Alkalien (BE.; M., C.). — Geht leicht, schon beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß (ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 89) oder beim Auflösen in warmem Chloroform oder Benzol (BE.; W., S.), in Benzaldoxim und Dibenzenylazoxim $C_6H_5 \cdot C\overset{N \cdot O}{\underset{N}{\lessgtr}}C \cdot C_6H_5$ über. Liefert beim Kochen mit Benzol Benzaldoxim und Dibenzenyloxoazoxim $C_6H_5 \cdot C\overset{N—O}{\underset{N(:O)}{\lessgtr}}C \cdot C_6H_5$ (ROBIN, *C. r.* 169, 695; *A. ch.* [9] 16, 90; vgl. BECKMANN, *B.* 22, 1592). Dibenzenyloxoazoxim entsteht auch bei längerem Aufbewahren von Benzaldoximperoxyd mit Jod und Soda in wäßrig-benzolischer Suspension (R., *C. r.* 169, 696; *A. ch.* [9] 16, 92). Beim Kochen mit alkoh. Schwefelammonium entsteht α-Benzaldoxim (BE.). Beim Einleiten von Stickoxyden in die äther. Suspension von Benzaldoximperoxyd bildet sich Diphenylfuroxan (Hptw. Syst. No. 4629; Ergw. Syst. No. 4496) (BE.). — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure unter Zersetzung eine grüne Färbung, die beim Verdünnen in Rot und beim Zufügen von Alkalien in Blaugrün übergeht (W., S.).

S-[2-Nitro-phenyl]-N-benzal-thiohydroxylamin, Benzalverbindung des o-Nitrophenylschwefelamids $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von o-Nitro-phenylschwefelamid (Ergw. Bd. VI, S. 158) mit Benzaldehyd in Alkohol (ZINCKE, FARR, *A.* 391, 76). — Goldgelbe Nadeln. F: 159°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol.

S-[4-Nitro-phenyl]-N-benzal-thiohydroxylamin, Benzalverbindung des p-Nitrophenylschwefelamids $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von p-Nitro-phenylschwefelamid (Ergw. Bd. VI, S. 160) mit Benzaldehyd in Alkohol (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 17). — Nädelchen (aus Benzin + Benzol oder aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol und Benzin.

S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-N-benzal-thiohydroxylamin, Benzalverbindung des 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelamids $C_{13}H_9O_2N_2ClS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelamid mit Benzaldehyd in Alkohol (ZINCKE, *A.* 416, 100). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 161°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol und Benzin.

S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-benzal-thiohydroxylamin, Benzalverbindung des 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamids $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamid mit Benzaldehyd in

---

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der 2. Formel unter Syst. No. 4194 abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

Alkohol (ZINCKE, *A.* **406**, 117). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol.

S-[1-Chlor-naphthyl-(2)]-N-benzal-thiohydroxylamin, Benzalverbindung des [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelamids $C_{17}H_{12}NClS = C_6H_5\cdot CH:N\cdot S\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch Aufbewahren von [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelamid mit Benzaldehyd in Methanol (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 760). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol.

S-Triphenylmethyl-N-benzal-thiohydroxylamin, Benzalverbindung des Triphenylmethylschwefelamids $C_{26}H_{21}NS = C_6H_5\cdot CH:N\cdot S\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat auf Triphenylmethylschwefelamid und Benzaldehyd in Benzol (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52**, 420). — Gelbe Nadeln (aus Isoamylacetat oder Chloroform + Alkohol). F: 128°.

Benzaldehyd-hydrazon, Benzalhydrazin $C_7H_8N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH_2$ *(S. 225)*. Gibt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Petroläther Phenyldiazomethan (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1906). Darstellung gemischter Azine durch Erhitzen von Benzalhydrazin mit substituierten Benzalanilinen unter Ausschluß von Wasser: FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 241. Reaktionen des Benzalhydrazins, die unter Umlagerung in Benzaldazin und Hydrazin verlaufen: FR., EI.

Benzaldehyd-[β-phenoxy-äthylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Phenoxy-äthyl]-hydrazinhydrochlorid und Benzaldehyd (GABRIEL, *B.* **47**, 3030). — Blättchen (aus Alkohol). F: 77,5—79°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, weniger in Ligroin und Petroläther.

Benzaldehyd-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthylhydrazon], Benzalverbindung des Chloralhydrazins $C_9H_9ON_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Chloralhydrazin in Wasser (STOLLÉ, HELWERTH, *J. pr.* [2] **88**, 316). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 65° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich leicht.

Dibenzalhydrazin, Benzaldazin, Benzalazin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 225)*. *B.* Verlauf der Bildung aus Benzhydrazid und Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen: CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 513. Bei der Oxydation von α-Hydrazinophenylessigsäure $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ mit Eisenchloridlösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 288). — *Darst.* Man löst 260 g Hydrazinsulfat mit Wasser und etwas weniger als 2 Mol Ammoniak zu ca. 2 l und läßt unter starkem Rühren 430 cm³ Benzaldehyd einfließen (THIELE, *A.* **376**, 244 Anm. 2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 455), 93° (MERKIN, Ж. **42**, 1207; *C.* **1911** I, 222). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 83. Thermische Analyse der binären Gemische mit trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (ununterbrochene Mischkrystallreihe), Diphenylbutadiin (Eutektikum bei 77° und 23,5 Gew.-% Benzalazin), N.N'-Dibenzyl-hydrazin, α-Naphthaldazin, Furfuraldazin und Cinnamal-anilin: P., *Bl.* [4] **15**, 454. — Zersetzt sich oberhalb 275° unter Bildung von Stilben, wenig Phenanthren und der Verbindung $C_{28}H_{22}N_2$ (S. 124) (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1032). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in methylalkoholischer Kalilauge an einer Bleikathode N.N'-Dibenzylhydrazin (THIELE, *A.* **376**, 261). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Benzaldazin in Tetrachlorkohlenstoff entsteht je nach den Bedingungen Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (Syst. No. 935) oder Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin (Syst. No. 935) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 386; ST., HELWERTH, *B.* **47**, 1135; vgl. a. CURTIUS, QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 392). Durch Behandeln von Benzaldazin in Benzol mit Dimethylsulfat und Zersetzen des entstandenen Additionsproduktes mit Wasser erhält man Benzaldehyd und Methylhydrazinsulfat (THIELE, *A.* **376**, 244). Benzaldazin gibt mit Chloralhydrat auf dem Wasserbad oder in siedendem Eisessig die Verbindung $C_9H_7ON_2Cl_3$ (S. 124) (KNÖPFER, *M.* **34**, 776; **37**, 366), mit geschmolzenem Bromalhydrat die Verbindung $C_9H_7ON_2Br_3$ (S. 124), mit Bromalhydrat in siedendem Eisessig die Verbindung $C_9H_8ON_2Br_2$ (S. 124) (K., *M.* **37**, 362, 366). Gibt mit Kaliumcyanat in Eisessig eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4144); analog verläuft die Reaktion mit Kaliumrhodanid in Eisessig-Lösung und mit Phenylisocyanat bei 160—170° (BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* **39**, 286; B., MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1331, 1335). Benzaldazin gibt mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol Benzaldehydsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **32**, 754). Bei der Einw. von 4 Mol Äthylmagnesiumbromid auf Benzaldazin entsteht als Hauptprodukt festes γ.δ-Diphenyl-hexan (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 748); bei der Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid wurden Benzaldehyd-benzylhydrazon und Benzaldehydbenzhydrylhydrazon, bei der Einw. von 4 Mol Benzylmagnesiumchlorid Benzaldehyd-[α.β-diphenyl-äthylhydrazon] und N.N'-Dibenzyl-hydrazin isoliert (B., FL., *B.* **43**, 743, 746).

```
C6H5·CH
   /  \
 HN    N—CO
  |    |   |
 OC—N  NH
      \ /
     CH·C6H5
```

Benzaldazintetrabromid $C_{14}H_{12}N_2Br_4$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot NBr \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ *(S. 226)*. Zur Konstitution vgl. REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 221. — Bei längerem Aufbewahren über Ätzkali und darauffolgendem Behandeln mit Sodalösung erhält man Benzaldazin und 4-Benzalamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 390). — Benzaldazinhydrobromid $C_{14}H_{12}N_2$ + HBr. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in die äther. Lösung von Benzaldazin (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 390). Gelbliche Blättchen. F: 165°. — Verbindung von Benzaldazin mit Styphninsäure $C_{14}H_{12}N_2$ + $C_6H_3O_8N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 127).

Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ (vielleicht identisch mit der Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ aus Benzoinhydrazon, *Hptw. Bd. VIII, S. 176)*. — *B.* Beim Erhitzen von Benzaldazin auf eine 275° übersteigende Temperatur (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1033). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 261°. Kp: 460°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt ein bei 198° schmelzendes Pikrat.

Verbindung $C_9H_7ON_2Cl_3$. *B.* Aus Chloralhydrat und Benzaldazin durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder durch Kochen in Eisessig-Lösung (KNÖPFER, *M.* **34**, 776; **37**, 366). — Fast farblose Schuppen (aus heißem verd. Alkohol). F: 185°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform. Wird durch Säuren aus den Lösungen in Alkalien unverändert wieder abgeschieden. — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht eine Verbindung $C_9H_6ON_2Cl_2$ (Krystalle; F: 86°; löslich in Benzol, Äther und Chloroform).

Verbindung $C_9H_7ON_2Br_3$. *B.* Aus Benzaldazin und geschmolzenem Bromalhydrat (KNÖPFER, *M.* **37**, 362). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 180°. — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge eine Verbindung $C_9H_6ON_2Br_2$ (Tafeln; F: 98°; löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser).

Verbindung $C_9H_8ON_2Br_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Benzaldazin mit Bromalhydrat in Eisessig-Lösung (KNÖPFER, *M.* **37**, 366). — Krystalle (aus Alkohol). F: 213°. Löst sich in Alkalien und scheidet sich aus diesen Lösungen nach Zusatz von Säure unverändert aus.

Methylglyoxal-oxim-benzalhydrazon $C_{10}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Methylglyoxal-oxim-hydrazon in Alkohol (DEY, *Soc.* **105**, 1042). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 89°.

Diacetyl-mono-benzalhydrazon $C_{11}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Diacetyl-monohydrazon (DIELS, PFLAUMER, *B.* **48**, 227). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 45—46°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Säuren Diacetyl, Benzaldehyd und Hydrazin.

Diacetyl-oxim-benzalhydrazon $C_{11}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Diacetyl-oxim-hydrazon in Methanol auf 40—50° (FORSTER, DEY, *Soc.* **101**, 2240). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 107°.

Diacetyl-bis-benzalhydrazon $C_{18}H_{18}N_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Diacetyldihydrazon in alkoh. Lösung (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 288). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 120°.

Benzaldehyd-acetylhydrazon, Benzal-acetyl-hydrazin $C_9H_{10}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 226)*. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 259), 137° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **69**, 145).

Benzaldehyd-[α-azido-propionyl-hydrazon], Benzal-[α-azido-propionyl]-hydrazin $C_{10}H_{11}ON_5$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Aceton-[α-azido-propionyl-hydrazon] in verdünnter wäßriger Lösung mit Benzaldehyd (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **45**, 1040). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Äther.

Benzaldehyd-[β-azido-propionyl-hydrazon], Benzal-[β-azido-propionyl]-hydrazin $C_{10}H_{11}ON_5$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Durch Schütteln von Aceton-[β-azido-propionyl-hydrazon] in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **45**, 1043). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Wasser, weniger in Alkohol.

Benzaldehyd-[γ-azido-butyryl-hydrazon], Benzal-[γ-azido-butyryl]-hydrazin $C_{11}H_{13}ON_5$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Durch Schütteln von Isopropyliden-[γ-azido-buttersäurehydrazid] mit Benzaldehyd in wenig Essigsäure enthaltendem Wasser (CURTIUS, GIULINI, *B.* **45**, 1049). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus kaltem verd. Alkohol). F: 47°.

Benzaldehyd-laurylhydrazon, Benzal-lauryl-hydrazin $C_{19}H_{30}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Laurinsäurehydrazid mit Benzaldehyd in Alkohol (CURTIUS; *J. pr.* [2] **89**, 512). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Benzaldehyd-crotonylhydrazon, Benzal-crotonyl-hydrazin $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$ *(S. 227)*. F: 72° (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 282).

Oxalsäure-äthylester-benzalhydrazid, Benzalhydrazino-glyoxylsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-hydrazid und Benzaldehyd (STOLLÉ, *B.* **44**, 776; CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 433). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (ST.), 133—134° (C.).

„Dibenzal-hydrazidioxalsäuredihydrazid" $C_{18}H_{16}O_4N_6 = [C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH—]_2$. *B.* Durch Schütteln von „Hydrazidioxalsäuredihydrazid" (Ergw. Bd. II, S. 243) mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 440). — Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Oxalsäure-bis-[methyl-benzal-hydrazid] $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man Oxalsäure-bis-[nitrosomethylamid] (Ergw. Bd. III/IV, S. 341) in Eisessig-Lösung an einer verzinnten Kupferkathode elektrolytisch reduziert und das entstandene Hydrazid mit Benzaldehyd schüttelt (BACKER, *Soc.* **101**, 595). Durch Schütteln von Benzaldehyd in verd. Alkohol mit Oxalsäure-bis-[α-methyl-hydrazid], das neben Oxalsäure-bis-[β-methyl-hydrazid] bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Methylhydrazin in Äther-Benzol-Lösung entsteht (FOLPMERS, *R.* **34**, 42). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 210° (B.; F.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton (B.).

Nitromalonsäure-nitril-benzalhydrazid, Nitrocyanessigsäure-benzalhydrazid $C_{10}H_8O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von Nitrocyanacethydrazid mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 335). — Verkohlt bei hoher Temperatur. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Löst sich leicht in kalter Natronlauge und wird aus der gelben Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. — Beim Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyanacethydrazid.

Bernsteinsäure-mono-benzalhydrazid $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit dem Hydrazinsalz von Bernsteinsäuremonohydrazid in wäßr. Lösung, analog aus dem Ammoniumsalz in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 87). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 164°. Schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser. — Spaltet sich beim Kochen mit verd. Alkohol in Benzaldazin und Bernsteinsäure.

Bernsteinsäure-amid-benzalhydrazid $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Bernsteinsäure-amid-hydrazid in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 100). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Bernsteinsäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzalsuccinhydrazid $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 228)*. *B.* Durch Schütteln von Bernsteinsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 223—224°.

Azidobernsteinsäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzal-azidobernsteinsäuredihydrazid $C_{18}H_{17}O_2N_7 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit N.N'-Diisopropyliden-azidobernsteinsäuredihydrazid in Wasser (CURTIUS, HARTMANN, *B.* **45**, 1054). — Weißes Pulver. F: 169°. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Alkohol.

Bernsteinsäure-bis-[methyl-benzal-hydrazid] $C_{20}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* Man reduziert Bernsteinsäure-bis-[nitrosomethylamid] in Eisessig-Lösung elektrolytisch an einer verzinnten Kupferkathode und schüttelt das entstandene Hydrazid mit Benzaldehyd (BACKER, *Soc.* **101**, 598). — Nadeln (aus Methanol). F: 193,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, Petroläther und Äther, löslich in Alkohol und Methanol, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform. — Wird beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Bernsteinsäure und Methylhydrazin gespalten.

Methylmalonsäure-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 228)*. Täfelchen (aus Alkohol). F: 251° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 301).

Äthylmalonsäure-bis-benzalhydrazid $C_{19}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Äthylmalonsäuredihydrazid in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 311). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 241—242° (Zers.).

Adipinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{20}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Adipinsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 6). — Mikroskopische Nädelchen (aus Eisessig). F: 215—216°. — $Ag_2C_{20}H_{20}O_2N_4$. Weißer Niederschlag. F: 175—176° (Zers.). Färbt sich am Licht und beim Erwärmen dunkel. Verpufft bei schnellem Erhitzen.

Pimelinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Pimelinsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 17). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°.

Isoamylmalonsäure-bis-benzalhydrazid $C_{22}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_5H_{11})\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Isoamylmalonsäure-dihydrazid in Wasser oder Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 305). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: gegen 240°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

Tetrabenzalverbindung des Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetrahydrazids $C_{34}H_{30}O_4N_8 = (C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 366). — Weiße Flocken. F: 242°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Tetrabenzalverbindung des Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-tetrahydrazids $C_{37}H_{36}O_4N_8 = (C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-tetrahydrazid in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 345). — Weißes Pulver. F: 248° (Gelbfärbung). Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

Kohlensäure-methylester-benzalhydrazid, Benzalhydrazin-N-carbonsäure-methylester, Benzalhydrazinoameisensäure-methylester $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Hydrazincarbonsäuremethylester in wäßr. Lösung (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3024; BACKER, *R.* **31**, 17). — Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (B.), 146° (D., F.). Fast unlöslich in Petroläther und Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol (B.).

Kohlensäure-äthylester-benzalhydrazid, Benzalhydrazin-N-carbonsäure-äthylester, Benzalhydrazinoameisensäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 228).* Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138° (BACKER, *R.* **31**, 20).

Kohlensäure-[2-methoxy-phenylester]-benzalhydrazid, Benzalhydrazin-N-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäure-[2-methoxy-phenylester] und Benzaldehyd in heißem Alkohol (DIELS, *B.* **47**, 2191). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 176° (Gelbfärbung). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Methyläthylketon. — Gibt beim Erhitzen unter 14 mm Druck auf 185—210° Guajacol, Benzaldazin und eine Verbindung $(C_8H_6ON_2)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_8H_6ON_2)_x$ [1]. *B.* Beim Erhitzen von Benzalhydrazin-N-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester] unter 14 mm Druck auf 185—210° (DIELS, *B.* **47**, 2191). — Prismen oder Nadeln (aus Malonester oder Nitrobenzol). F: 268—269° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

Kohlensäure-amid-benzalhydrazid, Benzalsemicarbazid, Benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_9ON_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 229).* *B.* Durch Kochen von Benzaldazin mit Semicarbazid-hydrochlorid in Alkohol (KNÖPFER, *M.* **32**, 754). Durch Behandeln von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (KN., *M.* **31**, 90). — F: 224—225° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **379**, 34 Anm.), 224° (Zers.) (BACKER, *R.* **31**, 26), 222° (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2905), 221° (Zers.) (WEERMAN, *R.* **37**, 23). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1742. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam in 85%igem Alkohol Benzylsemicarbazid (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 26). Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Benzaldehyd-phenylhydrazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 90). — $C_8H_9ON_3 + HCl$. Grauweiß. F: 199° (WI., HEIL., SU.).

Kohlensäure-methylamid-benzalhydrazid, 4-Methyl-1-benzal-semicarbazid $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-semicarbazid und Benzaldehyd in schwach saurer Lösung (BACKER, *R.* **34**, 195). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Kohlensäure-ureid-benzalhydrazid, Allophansäure-benzalhydrazid, Benzalaminobiuret $C_9H_{10}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 229).* *B.* Man schüttelt Aminobiuret, das beim Erhitzen von Biuret mit 5 Mol Hydrazinhydrat auf 80—85° entsteht, in schwach saurer wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 314). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 207°.

---

[1] Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von DIELS, GRUBE, *B.* **53**, 854.

Kohlensäure-guanidid-benzalhydrazid, Benzalaminodicyandiamidin $C_9H_{11}ON_5 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 229)*. *B.* Man behandelt Dicyandiamid bei 20—50° mit 5 Mol Hydrazinhydrat und schüttelt die schwach saure Lösung des entstandenen Aminodicyandiamidins mit Benzaldehyd (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 312). — $C_9H_{11}ON_5 + HCl$. F: 224°.

Kohlensäure-amidin-benzalhydrazid, Benzaldehyd-guanylhydrazon, Benzalaminoguanidin $C_8H_{10}N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 229)*. F: 178° (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 310), 182° (PONZIO, GASTALDI, *G.* **44** I, 262). — Ziemlich löslich in Wasser (ST., KR.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Diazotetrazol die Verbindung $\overset{N——N}{\underset{N—NH}{\|}}\!\!>C\cdot N:N\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. No. 4185) (HOFMANN, HOCK, *B.* **44**, 2951). — $C_8H_{10}N_4 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 178° (Zers.) (P., G.).

Benzalamino-guanidincarbonsäureamidin, Benzalverbindung des Aminobiguanids $C_9H_{12}N_6 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Dicyandiamid bei 50° mit Hydrazinhydrat und schüttelt das entstandene Aminobiguanid mit Benzaldehyd und konz. Kalilauge (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 310). — Krystalle (aus Wasser). F: 287°. Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Wasser.

Dibenzalverbindung des Hydrazin-dicarbonsäure-dihydrazids $C_{16}H_{16}O_2N_6 = [C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH—]_2$. *B.* Aus Hydrazindicarbonsäuredihydrazid und Benzaldehyd (STOLLÉ, *B.* **43**, 2468). — Blättchen mit 1 H_2O (aus heißem Alkohol). F: 229°. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Kohlensäure-imid-bis-benzalhydrazid, symm. N.N'-Bis-benzalamino-guanidin $C_{15}H_{15}N_5 = (C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH)_2C:NH$ *(S. 230)*. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd mit Salzen des N.N'-Diamino-guanidins, das durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 309; vgl. PELLIZZARI, GAITER, *G.* **44** II, 77). — F: 176° (ST., KR.). — $C_{15}H_{15}N_5 + HNO_3$. Nadeln aus Wasser. F: 211—212° (P., G.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Färbt sich am Licht rot (P., G.).

Dithiokohlensäure-methylester-benzalhydrazid, Benzal-dithiocarbazinsäure-methylester $C_9H_{10}N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Benzaldehyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 63). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 157,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Wärme, schwerer in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Gibt mit Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge höherschmelzendes und wenig niedrigerschmelzendes Benzalhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters.

Dithiokohlensäure-benzylester-benzalhydrazid, Benzal-dithiocarbazinsäure-benzylester $C_{15}H_{14}N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäure-benzylester und Benzaldehyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 64). — Nädelchen (aus Benzol). F: 173,5°. Löslich in Chloroform und siedendem Benzol, weniger in Alkohol und Äther. Die heißen Lösungen sind gelb, die kalten fast farblos. — Gibt mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge das höherschmelzende Benzalhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters.

Dithiokohlensäure-[4-nitro-benzylester]-benzalhydrazid, Benzal-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_2N_3S_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] und Benzaldehyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 64). — Biegsame Nadeln (aus Eisessig). F: 187—188°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Benzol und Äther.

N-Methyl-N'-benzal-hydrazin-N-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäuremethylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 561) und Benzaldehyd in saurer Lösung (BACKER, *R.* **31**, 194). — Krystalle (aus Äther). F: 77,5°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser.

2-Methyl-1-benzal-semicarbazid $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 230)*. F: 163° (BACKER, *R.* **32**, 46).

N.N'.N''-Tris-benzalamino-guanidin $C_{22}H_{20}N_6 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 230)*. *B.* Aus N.N'.N''-Triamino-guanidin (erhalten durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid) und Benzaldehyd (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88**, 309). Zur Bildung aus Triaminoguanidin-salzen und Benzaldehyd in saurer Lösung vgl. a. PELLIZZARI, GAITER, *G.* **44** II, 80. — F: 196° (ST., KR.), 198° (P., G.). Schwer löslich in Alkohol (P., G.). — $C_{22}H_{20}N_6 + HCl$. Krystalle mit 3 H_2O (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (P., G.). — $C_{22}H_{20}N_6 + HBr$. Gelbliche Krystalle mit 3 H_2O (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 145° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol (P., G.). — $C_{22}H_{20}N_6 + HNO_3$. Fast farblose Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser oder Alkohol) (P., G.).

Benzalhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters $C_{16}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* In geringer Menge neben der höherschmelzenden Form aus Benzaldithiocarbazinsäure-methylester und Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 67). Man hält die höherschmelzende Form 1 Stunde lang geschmolzen und läßt das Öl aus einer Chloroform-Alkohol-Lösung krystallisieren, aus der das Chloroform langsam verdunstet (B.). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 65°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Lagert sich beim Erhitzen teilweise in die höherschmelzende Form um.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. Entsteht ausschließlich beim Behandeln von Benzaldithiocarbazinsäurebenzylester mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 68). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 95—96°. Besitzt gleiche Löslichkeit wie die niedrigerschmelzende Form. — Lagert sich beim Schmelzen teilweise in die niedrigerschmelzende Form um.

Benzalhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylesters] $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

a) Bei 101° schmelzende Form. *B.* Neben der bei 87° schmelzenden Form aus Benzaldithiocarbazinsäure-methylester und p-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 69). — Monokline Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Alkohol, sehr wenig in Petroläther. — Lagert sich beim Erhitzen teilweise in die bei 87° schmelzende Form um; beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entstehen die bei 154° und 140° schmelzenden Formen.

b) Bei 87° schmelzende Form. *B.* s. oben. Entsteht ausschließlich beim Behandeln von Benzaldithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **93**, 70). — Rhombische oder monokline Blättchen (aus Äther + Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 87°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwer in Petroläther. — Lagert sich beim Schmelzen teilweise in die bei 101° schmelzende Form, beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in ein Gemenge der bei 154° und 140° schmelzenden Formen um.

c) Bei 154° schmelzende Form. *B.* Man erwärmt die bei 101° oder die bei 87° schmelzende Form 20 Minuten lang mit verdünnter alkoholischer Kalilauge auf 60—70° (B., *J. pr.* [2] **93**, 70). Aus der bei 140° schmelzenden Form durch Schmelzen oder Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (B.). — Citronengelbe rhombische Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Petroläther. — Lagert sich beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure in die bei 140° schmelzende Form um.

d) Bei 140° schmelzende Form. *B.* In geringer Menge bei der Bildung der bei 154° schmelzenden Form (s. o.); wird als Hauptprodukt erhalten, wenn man die alkoh. Kalilauge zu der siedenden alkoholischen Lösung gibt und nur 1—2 Minuten weiter erwärmt; entsteht auch durch Umlagerung der bei 154° schmelzenden Form mit alkoh. Salzsäure (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 71). — Fast farblose, monokline (?) Nadeln (aus Chloroform + Alkohol), Säulen (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 140°. — Lagert sich beim Schmelzen und beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 70° in die bei 154° schmelzende Form um.

Äthylätherglykolsäure-benzalhydrazid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Äthylätherglykolsäurehydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 173). — Blättchen (aus Wasser). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. — Verd. Salzsäure spaltet schon in der Kälte Benzaldehyd ab.

Propylätherglykolsäure-benzalhydrazid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Propylätherglykolsäure-hydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 177). — Blättchen (aus Wasser). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

Isoamylätherglykolsäure-benzalhydrazid $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Schütteln von Isoamylätherglykolsäure-hydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 180). — Weißer Niederschlag. F: 64°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Benzalhydrazinodiessigsäure $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Schütteln von Hydrazinodiessigsäure mit Benzaldehyd in heißem Wasser (Bailey, Mikeska, *Am. Soc.* **38**, 1778). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 123° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. — Löst sich in heißem Wasser unter Abspaltung von

Benzaldehyd. — $NaC_{11}H_{11}O_4N_2$. Mikroskopische Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 338°. Schwer löslich in Alkohol. — $KC_{11}H_{11}O_4N_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: B., M., *Am. Soc.* **38**, 1774 Anm. Zersetzt sich bei 210—215°.

α-Oxy-propionsäure-benzalhydrazid, Milchsäure-benzalhydrazid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ *(S. 231)*. F: 158° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 183). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Äther.

1-Benzal-semicarbazid-α-propionsäure-(2) $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von α-Benzalhydrazino-propionsäure mit Kaliumcyanat in Eisessig (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1784). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. — Verd. Schwefelsäure spaltet Benzaldehyd ab.

Benzalhydrazin-N-essigsäure-N-α-propionsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht eine wäßr. Lösung von chloressigsaurem Kalium mit dl-Alanin, verestert das Reaktionsprodukt in Methanol durch Einleiten von Chlorwasserstoff, verwandelt den entstandenen Ester durch Behandeln mit $NaNO_2$ in das Nitrosamin, reduziert dieses mit Natriumamalgam in verd. Alkohol, verseift durch Kochen, verdampft den Alkohol und schüttelt die wäßr. Lösung des Rückstandes mit Benzaldehyd (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1780). — $NaC_{12}H_{13}O_4N_2 + C_{12}H_{14}O_4N_2$. Mikroskopische Platten (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 220° braun, zersetzt sich bei 330°.

Benzalhydrazin-N.N-αα-dipropionsäure $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Das Kaliumsalz erhält man durch Schütteln von Benzaldehyd mit Hydrazin-N.N-dipropionsäure in Kaliumcarbonat-Lösung (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1781). Das Kaliumsalz entsteht ferner durch Einw. von α-Brom-propionsäure in Kaliumcarbonat-Lösung auf α-Benzalhydrazino-propionsäure (B., M.), oder auf α-Hydrazino-propionsäure und nachfolgende Kondensation mit Benzaldehyd (B., M.). — $KC_{13}H_{15}O_4N_2 + C_{13}H_{16}O_4N_2$. Platten (aus Alkohol). F: 210° (Zers.).

β-Benzalhydrazino-propionsäure-benzalhydrazid $C_{17}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Durch Schütteln von β-Hydrazino-propionsäure-hydrazid (?) mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 193). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei ca. 220° gelb. F: ca. 240°.

α-Benzalhydrazino-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 231)*. Gibt mit Kaliumcyanat in Eisessig 1-Benzalamino-5.5-dimethyl-hydantoin (Syst. No. 3587) (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **37**, 1892).

Benzalhydrazin-N-essigsäure-N-isobuttersäure $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht α-Benzalhydrazino-isobuttersäure mit Chloressigsäure und Kaliumcarbonat (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1781). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — $KC_{13}H_{15}O_4N_2 + C_{13}H_{16}O_4N_2$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 209°.

α-Benzalhydrazino-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln der schwach sauren Lösung von α-Hydrazino-n-valeriansäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 565) mit Benzaldehyd (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 674). — Krystalle (aus Benzol). F: 116°.

α-Benzalhydrazino-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Die Angaben des *Hptw. (Bd. VII, S. 231)* sind zu streichen. — *B.* Beim Schütteln von α-Hydrazino-isovaleriansäure mit Benzaldehyd in Wasser (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 282). — Krystalle (aus Ligroin). F: 121°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

[l-Äpfelsäure]-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von l-Äpfelsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 211). — Weißes amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 164°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

[d-Weinsäure]-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 231)*. F: 225° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 215).

[d-Gluconsäure]-benzalhydrazid $C_{13}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Benzaldehyd und d-Gluconsäurehydrazid in Wasser (WEERMAN, *R.* **37**, 62). — F: 157—158°. Schwer löslich in Alkohol. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

[l-Mannonsäure]-benzalhydrazid $C_{13}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Mannonsäurehydrazid und Benzaldehyd in Wasser (WEERMAN, *R.* **37**, 63). — Krystalle. F: 194—195° (Zers.). Wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt.

Citronensäure-tris-benzalhydrazid $C_{27}H_{26}O_4N_6 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Citronensäuretrihydrazid mit Benzaldehyd

in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 247). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Schleimsäure-bis-benzalhydrazid $C_{20}H_{22}O_6N_4$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Schleimsäuredihydrazid und Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 230). — Weißes Pulver. F: 221° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Oximinomalonsäure-nitril-benzalhydrazid, Isonitrosocyanessigsäure-benzalhydrazid $C_{10}H_8O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C(CN):N\cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosocyanessigsäurehydrazid oder seinem Hydrazinsalz und Benzaldehyd in Wasser (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 319). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 148°. Scheidet sich aus den gelben alkalischen Lösungen auf Zusatz von Säuren unverändert ab.

Chloracetyl-aminoessigsäure-benzalhydrazid, Chloracetyl-glycin-benzalhydrazid $C_{11}H_{12}O_2N_3Cl$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Schütteln von salzsaurem Chloracetyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 872). — Weißes Pulver. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Bromacetyl-aminoessigsäure-benzalhydrazid, Bromacetyl-glycin-benzalhydrazid $C_{11}H_{12}O_2N_3Br$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Schütteln von bromwasserstoffsaurem Bromacetyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2462). — Weißes Pulver. F: 187—190° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Jodacetyl-aminoessigsäure-benzalhydrazid, Jodacetyl-glycin-benzalhydrazid $C_{11}H_{12}O_2N_3I$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Beim Schütteln von jodwasserstoffsaurem Jodacetyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2464). — Fast weißes Pulver. F: 177—179°. Unlöslich in Wasser und Äther. — Wird durch heißen Alkohol langsam zersetzt.

Iminodiessigsäure-bis-benzalhydrazid, Diglykolamidsäure-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{19}O_2N_5$ = $NH(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Iminodiessigsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 219). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 201—202° (Zers.). — $C_{18}H_{19}O_2N_5 + HCl$. Nadeln mit 2 H_2O. F: 249—250°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in verd. Alkohol. — $2C_{18}H_{19}O_2N_5 + H_2SO_4$. Bindet 6 Mol Krystallwasser. F: 173—175°. Ziemlich leicht löslich in heißem verd. Alkohol. — $C_{18}H_{19}O_2N_5 + HNO_2$. Amorphes Pulver mit 2 H_2O. F: ca. 135°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform. — $C_{18}H_{19}O_2N_5 + HNO_3$. Bindet 2 Mol Krystallwasser. F: 202—203°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Triglykolamidsäure-tris-benzalhydrazid $C_{27}H_{27}O_3N_7$ = $N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Schütteln von Triglykolamidsäuretrihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 234). — Amorphes Pulver. F: 206° (Zers.). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Oxyacetyl-aminoessigsäure-benzalhydrazid, Oxyacetyl-glycin-benzalhydrazid $C_{11}H_{13}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln der angesäuerten wäßrigen Lösung von Diazoacetyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 872). — Nädelchen. F: 143°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme.

Diazoacetyl-aminoessigsäure-benzalhydrazid, Diazoacetyl-glycin-benzalhydrazid $C_{11}H_{11}O_2N_5$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\vdots N$. *B.* Durch Schütteln von Diazoacetyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, WELDE, *B.* **43**, 870). — Fast farblose Nädelchen. F: 199—200°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Oxyacetyl-glycylglycin-benzalhydrazid $C_{13}H_{16}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Schütteln von Oxyacetylglycylglycinhydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2454). — Täfelchen. Ist bei 240° verkohlt, aber noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Diazoacetyl-glycylglycin-benzalhydrazid $C_{13}H_{14}O_3N_6$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\vdots N$. *B.* Durch Schütteln von Diazoacetyl-glycylglycinhydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, CALLAN, *B.* **43**, 2453). — Gelbliches Pulver. F: 180° bis 181° (Zers.). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. In verd. Salzsäure unter Zersetzung löslich.

β-Dimethylamino-propionsäure-benzalhydrazid $C_{12}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von β-Dimethylamino-propionsäurehydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 343). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 131,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

[l-Asparaginsäure]-mono-benzalhydrazid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von [l-Asparaginsäure]-monohydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 329). — Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich bei 219—225°. Ist nur in siedendem Wasser (unter teilweiser Zers.) löslich.

[l-Asparaginsäure]-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{19}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von [l-Asparaginsäure]-dihydrazid mit Benzaldehyd in schwach schwefelsaurer Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 333). — Verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech. Ist nur in siedendem Wasser (unter Zers.) löslich.

Inakt. Dimethylaminobernsteinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{20}H_{23}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von inakt. Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

Benzalhydrazinoessigsäure-benzalhydrazid $C_{16}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1.3-Bis-benzalamino-2-phenyl-dihydroglyoxalon-(4) (Syst. No. 3567) in konz. Salzsäure auf 60° (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 260). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

Benzalhydrazinodiessigsäure-bis-benzalhydrazid $C_{25}H_{24}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von salzsaurem Hydrazinodiessigsäuredihydrazid (erhalten durch Zutropfen von Hydrazinhydrat zu Chloressigsäureäthylester) mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 261, 267). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 219° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — $C_{25}H_{24}O_2N_6 + H_2O$. Weißes Pulver. Sintert oberhalb 92°. F: ca. 120°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol; krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in wasserfreiem Zustand aus.

Semicarbazid-diessigsäure-(1.1)-bis-benzalhydrazid, Semicarbazinodiessigsäure-bis-benzalhydrazid $C_{19}H_{21}O_3N_7 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Semicarbazinodiessigsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1753). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (Zers.).

Benzalhydrazin-N-sulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot SO_3H$ *(S. 231)*. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Schütteln der wäßr. Lösung von hydrazinsulfonsaurem Barium mit Benzaldehyd (TRAUBE, VOCKERODT, *B.* **47**, 942). — $Ba(C_7H_7O_3N_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

N-Nitroso-N-methyl-N'-benzal-hydrazin $C_8H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von N-Nitroso-N-methyl-hydrazin mit Benzaldehyd in Wasser in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (THIELE, *A.* **376**, 248). Durch Oxydation von N-Nitroso-N-methyl-N'-benzyl-hydrazin oder von N'-Nitroso-N-methyl-N'-benzyl-hydrazin mit Permanganat in Essigsäure (TH., *A.* **376**, 263). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 77—78°.

Phenyldiazomethan $C_7H_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N\vdots N$. Zur Konstitution vgl. THIELE, *B.* **44**, 2522; ANGELI, *R. A. L.* [5] **20** I, 626 Anm.; STAUDINGER, *Helv.* **5**, 87; SIDGWICK, *Soc.* **1929**, 1108; s. ferner A. HANTZSCH, G. REDDELIEN, Die Diazo-Verbindungen [Berlin 1921]. — *B.* Durch Einw. von konz. Kalilauge auf Nitrosobenzylurethan oder von Wasser auf das aus Nitrosobenzylurethan und Kalilauge erhältliche Kaliumbenzyldiazotat (*Hptw.*, Syst. No. 2193a) (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 903; vgl. ST., GAULE, *B.* **49**, 1905). Aus N-Nitroso-N-benzyl-harnstoff und 70%iger Kalilauge (WERNER, *Soc.* **115**, 1101). Durch Oxydation von Benzalhydrazin mit Quecksilberoxyd in Petroläther (ST., G., *B.* **49**, 1906). — Braunrote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Erstarrt bei —80° zu einer hellroten Krystallmasse, die bei ca. —29° schmilzt (ST., G.). Kp_{15}: 81°; $Kp_{1,5}$: ca. 37—43° (teilweise Zers.) (ST., G.). — Verpufft bei schnellem Erhitzen (H., L.; ST., G.). Bei der thermischen Zersetzung erhält man je nach den Bedingungen Stilben (H., L.) oder Benzaldazin (ST., G.). Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Schwefelsäure Benzylalkohol (H., L.), mit Alkohol Äthylbenzyläther (H., L.), mit verd. Essigsäure Benzylacetat (ST., G.). Bei der Einw. von verd. Salzsäure entsteht Benzylchlorid (H., L.). Liefert mit Nitrosobenzol in Benzol-Lösung N-Phenyl-isobenzaldoxim (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 580).

[α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure $C_7H_9O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$ *(S. 233)*. Krystalle (aus 2 Tln. Benzol und 1 Tl. Eisessig). F: 211° (PAGE, *Soc.* **101**, 425). — $CaC_7H_7O_4P$. Ist in heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem Wasser.

Substitutionsprodukte des Benzaldehyds.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-benzaldehyd, o-Fluor-benzaldehyd $C_7H_5OF = C_6H_4F \cdot CHO$. *B.* Neben o-Fluor-benzylalkohol und o-Fluor-benzoesäure durch Chlorieren von o-Fluor-toluol im Tageslicht in Gegenwart von Phosphorpentachlorid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Calciumcarbonat auf 130° (RINKES, *C.* **1919** I, 821). — Riecht scharf nach bitteren Mandeln. F: —44,5°. Kp_{758}: 174°.

2-Fluor-benzaldoxim $C_7H_6ONF = C_6H_4F \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus o-Fluor-benzaldehyd bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (RINKES, *C.* **1919** I, 821). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62,6°. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein bei ca. 97° schmelzendes Hydrochlorid, aus dem durch Soda das ursprüngliche Oxim regeneriert wird.

4-Fluor-benzaldehyd, p-Fluor-benzaldehyd $C_7H_5OF = C_6H_4F \cdot CHO$. *B.* Man chloriert p-Fluor-toluol im Tageslicht in Gegenwart von Phosphorpentachlorid und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Calciumcarbonat auf 130° (RINKES, *C.* **1919** I, 821). — F: —10,0°. Kp_{758}: 181°. — Oxydiert sich an der Luft zu p-Fluor-benzoesäure.

α-4-Fluor-benzaldoxim, „4-Fluor-benz-anti-aldoxim" $C_7H_6ONF = C_6H_4F \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus p-Fluor-benzaldehyd durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (RINKES, *C.* **1919** I, 821). — Krystalle (aus Benzol). F: 81,2°. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein Hydrochlorid, das beim Behandeln mit konz. Sodalösung in β-4-Fluor-benzaldoxim übergeht.

β-4-Fluor-benzaldoxim, „4-Fluor-benz-syn-aldoxim" $C_7H_6ONF = C_6H_4F \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Man leitet in die äther. Lösung von α-4-Fluor-benzaldoxim Chlorwasserstoff ein und behandelt das entstandene Hydrochlorid mit konz. Sodalösung (RINKES, *C.* **1919** I, 821). — Krystalle (aus Äther). F: 116—117°. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung 4-Fluor-benzonitril.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-benzaldehyd, o-Chlor-benzaldehyd $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot CHO$ *(S. 233)*. *B.* Durch Kochen von o-Chlor-benzylchlorid mit Hexamethylentetramin in 60%igem Alkohol (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 78). — Kp: 213—214° (M., E.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Dämpfe und der Lösungen in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 2483. — o-Chlor-benzaldehyd gibt bei der elektrolytischen Reduktion in fast neutraler Lösung o-Chlor-benzylalkohol (LAW, *Soc.* **99**, 1116). o-Chlor-benzaldehyd gibt beim Erhitzen mit o-Nitranilin, wasserfreiem Natriumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 220° ein Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in 4-Nitro-acridin übergeht (M., STEIN, *B.* **50**, 1312); bei Anwendung von 2.4-Dinitro-anilin läßt sich 2-[2.4-Dinitro-phenylamino]-

I. [Strukturformel: Anthrachinon-Gerüst mit NH·C₆H₄·CHO] II. [Strukturformel]

benzaldehyd isolieren (M., ST.). Die gleiche Reaktion liefert mit 3-Nitro-4-amino-toluol 3-Nitro-4-[2-chlor-benzalamino]-toluol und 2-[2-Nitro-4-methyl-phenylamino]-benzaldehyd, bei Anwendung von Kaliumcarbonat anstatt Soda überwiegend die erste Verbindung (M., ST.). Die Kondensation mit 1-Amino-anthrachinon führt je nach den Reaktionsbedingungen zu der Verbindung I (Syst. No. 1874), Verbindung II (Syst. No. 3237) oder einem blaugrünen Farbstoff $C_{42}H_{22}O_4N_2$ (Syst. No. 3237) (CASSELLA & Co., D. R. P. 280711; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 474; KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1994; vgl. a. M., ST., *B.* **50**, 1311). Über die Verwendung von o-Chlor-benzaldehyd zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen vgl. z. B. BAYER & Co., D. R. P. 254122, 269214, 286433; *C.* **1913** I, 133; **1914** I, 437; **1915** II, 640; *Frdl.* **11**, 232, 231; **12**, 212.

S. 234, Z. 15 v. o. statt „110°" lies „190—200°".

Bis-[2-chlor-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dichlor-benzaldazin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 234)*.

2.2'-Dichlor-benzaldazintetrabromid $C_{14}H_{10}N_2Cl_2Br_4 = C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot NBr \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2.2'-Dichlor-benzaldazin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 480). — Rot, amorph. Schmilzt unscharf bei 172—175° (Zers.). — Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

2-Chlor-benzaldehyd-semicarbazon, [2-Chlor-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 234)*. Blättchen (aus Methanol). F: 229—230° (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1749). Scheint noch in einer zweiten Form zu existieren [gelbe Prismen (aus Aceton), F: 146°] (H., H.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylatlösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* **107**, 1744. — $C_8H_8ON_3Cl + HCl$. Rahmfarben. Zersetzt sich bei 203°. Ist an der Luft unbeständig.

3-Chlor-benzaldehyd, m-Chlor-benzaldehyd $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl\cdot CHO$ *(S. 234)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Dämpfe und der alkoh. Lösungen: PURVIS, *Soc.* **105**, 2484. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in fast neutraler Lösung 3.3′-Dichlor-*α.α′*-dioxy-dibenzyl vom Schmelzpunkt 95° und 3-Chlor-benzylalkohol (LAW, *Soc.* **99**, 1115). Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffs durch Kondensation mit N-Äthyl-N-tolyl-benzylamin-sulfonsäure-(4): BAYER & Co., D. R. P. 269214; *C.* **1914** I, 437; *Frdl.* **11**, 231.

Bis-[3-chlor-benzal]-hydrazin, 3.3′-Dichlor-benzaldazin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Schütteln von m-Chlor-benzaldehyd mit Hydrazinsulfat in warmem Wasser (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 536; C., *J. pr.* [2] **85**, 178). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (C.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol-Eisessig-Lösung 3.3′-Dichlor-dibenzylamin, mit Natriumamalgam und Alkohol symm. Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin (C.).

3-Chlor-benzaldehyd-semicarbazon, [3-Chlor-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 235)*. Blättchen (aus Methanol). F: 230° (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1749). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylatlösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* **107**, 1744. — $C_8H_8ON_3Cl + HCl$. Zersetzt sich bei 198°. Ist unbeständig.

[3-Chlor-benzal]-hydrazinodiessigsäure-bis-[3-chlor-benzalhydrazid] $C_{25}H_{21}O_2N_6Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Schütteln von salzsaurem Hydrazinodiessigsäuredihydrazid mit m-Chlor-benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 269). — Weißes Pulver, das 1 Mol H_2O enthält. Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 110—140°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin.

4-Chlor-benzaldehyd, p-Chlor-benzaldehyd $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl\cdot CHO$ *(S. 235)*. *B.* Durch Schütteln von Chlorbenzol mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 75—85° und 70 Atm. Druck (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 281212; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 169). Durch Kochen von p-Chlor-benzylchlorid mit Hexamethylentetramin in 60%igem Alkohol (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 79). — F: 49° (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260), 48° (M., E.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Dämpfe und der alkoh. Lösungen: PURVIS, *Soc.* **105**, 2485. — Bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Kalilauge an Platin-, Nickel- oder besser Kupferkathoden erhält man als Hauptprodukt 4.4′-Dichlor-*α.α′*-dioxy-dibenzyl; unter anderen Bedingungen entstehen außerdem in wechselnden Mengen p-Chlor-benzylalkohol, p-Chlor-toluol und eine Verbindung $C_{14}H_{10}Cl_4$ (s. u.) (LAW, *Soc.* **99**, 1114). p-Chlor-benzaldehyd gibt mit 0,8 Mol *ω*-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumalkoholat *α*-[4-Chlor-phenyl]-*α′*-benzoyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2467), mit 2 Mol *ω*-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumalkoholat die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot \underset{\smile O \smile}{CH\cdot C}(C_6H_5)\cdot \underset{\smile O \smile}{CH\cdot CH}\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 2751) (BODFORSS, *B.* **49**, 2798, 2800). Geschwindigkeit der Reaktion von p-Chlor-benzaldehyd mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 90. Über Triphenylmethanfarbstoffe aus p-Chlor-benzaldehyd vgl. z. B. Höchster Farbw., D. R. P. 227105, 252287; *C.* **1910** II, 1348; **1912** II, 1591; *Frdl.* **10**, 233; **11**, 237; BAYER & Co., D. R. P. 269214, 293352; *C.* **1914** I, 437; **1916** II, 440; *Frdl.* **11**, 231; **12**, 915.

Verbindung $C_{14}H_{10}Cl_4$. *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von p-Chlor-benzaldehyd (LAW, *Soc.* **99**, 1115). — F: 237°. — Gibt mit heißer konzentrierter Salpetersäure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 170—175°.

Bis-[4-chlor-benzal]-hydrazin, 4.4′-Dichlor-benzaldazin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol oder siedendem Benzol). F: 211° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1061). — Gibt bei der thermischen Zersetzung oberhalb 284° 4.4′-Dichlor-stilben vom Schmelzpunkt 153,8°.

4-Chlor-benzaldehyd-semicarbazon, [4-Chlor-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 236)*. Nadeln (aus Methanol). F: 232—233° (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1744, 1749). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylatlösung und konz. Schwefelsäure: HEND., HEIL. — $C_8H_8ON_3Cl + HCl$. Gelblich. Zersetzt sich bei 182°. Ist unbeständig.

2.4-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ *(S. 236)*. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-4-amino-benzaldehyd durch Behandeln mit Kupferchlorür-Lösung (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260). — F: 71°.

2.6-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ *(S. 237)*. Nadeln (aus Ligroin). F: 71° (REICH, *Bl.* [4] **21**, 223). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° 2.6-Dichlor-zimtsäure und [2.6-Dichlor-benzal]-diacetat (R., *Bl.* [4] **21**, 218). Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid 2.6-Dichlor-benzhydrol. — Das p-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 142°.

[2.6-Dichlor-benzal]-diacetat $C_{11}H_{10}O_4Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben viel 2.6-Dichlor-zimtsäure beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° (REICH, *Bl.* [4] **21**, 221). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. — Liefert beim weiteren Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2.6-Dichlorzimtsäure.

2.6-Dichlor-benzaldoxim $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dichlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (REICH, *Bl.* [4] **21**, 222). — Nadeln (aus Ligroin). F: 146—147°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.6-Dichlor-benzonitril.

3.4-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ *(S. 238)*. Beim Nitrieren entsteht 4.5-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 254467; *C.* **1913** I, 199; *Frdl.* **11**, 289).

2.3.4.6 (oder 2.3.5.6)-Tetrachlor-benzaldehyd $C_7H_2OCl_4 = C_6HCl_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 2.3.4.6 (oder 2.3.5.6)-Tetrachlor-benzalchlorid und konz. Schwefelsäure bei 90° (CASSELLA & Co., D. R. P. 290209; *C.* **1916** I, 396; *Frdl.* **12**, 107). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97° bis 98°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich. — Anwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 302138; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 341. — Die Bisulfitverbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser (CASS. & Co., D. R. P. 290209).

Pentachlor-benzaldehyd $C_7HOCl_5 = C_6Cl_5 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von Pentachlor-benzalchlorid mit konz. Schwefelsäure bei 60—100° oder mit rauchender Schwefelsäure bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 243416; *C.* **1912** I, 618; *Frdl.* **10**, 157). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 197—199°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. — Über Triphenylmethanfarbstoffe aus Pentachlor-benzaldehyd vgl. BAYER & Co., D. R. P. 234519; *C.* **1911** I, 1620; *Frdl.* **10**, 218.

c) Brom-Derivate.

2-Brom-benzaldehyd, o-Brom-benzaldehyd $C_7H_5OBr = C_6H_4Br \cdot CHO$ *(S. 238)*. *B.* Durch Bromieren von o-Brom-toluol mit 2 Mol Brom im Sonnenlicht und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat und Wasser (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1737). — Gibt mit Benzoylbromid Benzoesäure-[2.α-dibrom-benzylester]; reagiert analog mit Oxalylbromid.

Oxalsäure-bis-[2.α-dibrom-benzylester] $C_{16}H_{10}O_4Br_4 = [C_6H_4Br \cdot CHBr \cdot O \cdot CO-]_2$. *B.* Durch Aufbewahren von o-Brom-benzaldehyd mit Oxalylbromid (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1741). — Krystalle (aus Ligroin). F: 140°.

4-Brom-benzaldehyd, p-Brom-benzaldehyd $C_7H_5OBr = C_6H_4Br \cdot CHO$ *(S. 239)*. *B.* Durch Umsetzung von p-Brom-phenylmagnesiumbromid mit Ameisensäureäthylester bei —50° (GATTERMANN, *A.* **393**, 216, 223). Durch Bromieren von p-Brom-toluol im Sonnenlicht und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat und Wasser (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1738). Durch Behandeln von diazotiertem p-Amino-benzaldehyd mit Kupferbromür (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260). — F: 57° (BL.; G.), 56—57° (A., V.). — Gibt mit Benzoylbromid Benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester] (A., V.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 112—113° (G.).

[4-Brom-benzal]-diacetat $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_4Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von p-Brom-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 223). — Gelbliche Krystalle. F: 89—90°.

Bis-[4-brom-benzal]-hydrazin, 4.4′-Dibrom-benzaldazin $C_{14}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Schütteln von p-Brom-benzaldehyd mit Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 532). — Gelbe Blätter (aus Benzol). F: 209,5—210° (C., M.), 221° (GATTERMANN, *A.* **393**, 223). Sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

2.4-Dibrom-benzaldehyd $C_7H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2-Brom-4-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

3.5-Dibrom-benzaldehyd $C_7H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 3.5-Dibrom-4-amino-benzaldehyd mit siedendem Alkohol (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260; vgl. FUCHS, *M.* **36**, 128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (BL.; F.).

2.3.5-Tribrom-benzaldehyd $C_7H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CHO$. *B.* Man behandelt diazotierten 2.3.5-Tribrom-4-amino-benzaldehyd mit siedendem Alkohol (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Krystalle (aus Benzin). F: 114°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

2.4.6-Tribrom-benzaldehyd $C_7H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CHO$. *B.* Man behandelt diazotierten 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd mit siedendem Alkohol (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964; vgl. FUCHS, *M.* **36**, 134). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (BL.; F.). Leicht löslich in Äther und Benzol (BL.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (BL.).

2.4.6-Tribrom-benzaldoxim $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FUCHS, *M.* **36**, 135). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Kalilauge.

3.4.5-Tribrom-benzaldehyd $C_7H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CHO$. *B.* Man suspendiert 3.5-Dibrom-4-amino-benzaldehyd in konz. Bromwasserstoffsäure, diazotiert und behandelt das Reaktionsprodukt mit Kupferbromür (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

[3.4.5-Tribrom-benzal]-diacetat $C_{11}H_9O_4Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in Alkohol.

6-Chlor-2.4.5-tribrom-benzaldehyd $C_7H_2OClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 6-Chlor-2.5-dibrom-4-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1966). — Krystalle (aus Benzin). F: 121°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2.3.4.5-Tetrabrom-benzaldehyd $C_7H_2OBr_4 = C_6HBr_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2.3.5-Tribrom-4-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — Krystalle (aus Benzin). F: 125°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

2.3.4.6-Tetrabrom-benzaldehyd $C_7H_2OBr_4 = C_6HBr_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116°.

Pentabrom-benzaldehyd $C_7HOBr_5 = C_6Br_5 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — Nadeln (aus Benzol). Ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin.

d) Jod-Derivate.

2-Jod-benzaldehyd, o-Jod-benzaldehyd $C_7H_5OI = C_6H_4I \cdot CHO$ *(S. 240)*. Zur Darstellung durch Zersetzen von diazotiertem o-Amino-benzaldehyd mit wäßr. Kaliumjodid-Lösung vgl. WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 206. — Krystalle. F: 37°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Kupferpulver bei 210—220° Diphenyl-dialdehyd-(2.2′) (MAYER, *B.* **44**, 2304).

4-Jod-benzaldehyd, p-Jod-benzaldehyd $C_7H_5OI = C_6H_4I \cdot CHO$ *(S. 241)*. Zur Darstellung aus Anhydro-p-amino-benzaldehyd vgl. WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 276. — F: 77° (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260). — Gibt mit Kaliumcyanid in Methanol auf dem Wasserbad 4.4′-Dijod-benzoin (W., U., *J. pr.* [2] **86**, 281).

p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{14}H_{13}O_2I = OHC \cdot C_6H_4 \cdot I(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Verreiben von p-Jodoso-benzaldehyd mit p-Jodo-toluol, Silberoxyd und Wasser (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 277). — Die freie Base ist nur in wäßr. Lösung beständig. — Salze. $C_{14}H_{12}OI \cdot Cl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{12}OI \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. Das Phenylhydrazon des Bromids schmilzt bei 134°. — $C_{14}H_{12}OI \cdot I$. Gelbliche, mikroskopische Pyramiden. F: 150—151°. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol. — $C_{14}H_{12}OI \cdot I_3$. Braune oder schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Fast unlöslich in Wasser. — $2C_{14}H_{12}OI \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelb, amorph. Zersetzt

sich bei 173°. Wird von heißem Wasser zersetzt. — Acetat $C_{14}H_{12}OI \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 265°. Leicht löslich in Wasser.

Benzaldazin-4.4'-bis-[p-tolyl-jodoniumbromid] $C_{28}H_{24}N_2Br_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot I(Br) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot I(Br) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumbromid mit 0,5 Mol Hydrazinsulfat (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 280). — Gelblicher Niederschlag. F: 185°. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Semicarbazon des p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumbromids $C_{15}H_{15}ON_3BrI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot I(Br) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumbromid und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216°.

2.4-Dijod-benzaldehyd $C_7H_4OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2-Jod-4-amino-benzaldehyd mit Kaliumjodid-Lösung (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 129°.

e) Nitroso-Derivat.

2-Nitroso-benzaldehyd, o-Nitroso-benzaldehyd $C_7H_5O_2N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 242)*. *B.* In geringer Menge beim Belichten einer äther. Lösung von o-Nitro-benzylalkohol mit Sonnenlicht (BAMBERGER, *B.* **51**, 609). {Bei der Einw. von Mineralsäuren oder Oxydationsmitteln auf o-[N-Nitroso-hydroxylamino]-benzaldehyd . . . . . (BAMBERGER, FODOR, *B.* **42**, 2573}; *B.* **43**, 3322). {Durch Oxydation von Anthranil . . . (B., F.}; B., F., *B.* **43**, 3333). — *Darst.* Durch Oxydation von 0,5 g o-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd in 100 ccm Wasser mit 5 ccm einer 50%igen Chlorkalklösung (B., *B.* **51**, 624). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 113—113,5° (im auf 100° vorgewärmten Bad) unter Schwärzung (B., F.). Ist mit Wasserdampf unter Zersetzung flüchtig (B., F.). Reiner o-Nitroso-benzaldehyd löst sich mit grasgrüner Farbe leicht in kaltem Aceton, Chloroform und Eisessig, sowie in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme, weniger leicht in Äther, sehr wenig in Petroläther (B., F.). — Die Eisessig-Lösung wird auf Zusatz von Anilin gelb (B., F.). o-Nitroso-benzaldehyd gibt noch in sehr verdünnter wäßriger Lösung beim Schütteln mit p-Nitro-phenylhydrazin braunrote Flocken, die sich beim Zufügen von Alkohol mit gelber Farbe lösen; durch Zusatz von wenig verdünnter Kalilauge wird die Lösung violettrot (B., F.).

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-benzaldehyd, o-Nitro-benzaldehyd $C_7H_5O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 243)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine äther. Lösung von o-Nitrobenzylalkohol (BAMBERGER, *B.* **51**, 609). Durch Oxydation des Natriumsalzes von [o-Nitrophenyl]-isonitromethan mit der berechneten Menge übermangansaurer Salze in möglichst neutraler Lösung (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 237358, 246659; *C.* **1911** II, 579; **1912** I, 1741; *Frdl.* **10**, 159, 160). Durch Oxydation von Anthranil mit überschüssigem Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, FODOR, *B.* **43**, 3334). — Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 154. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: BERCZELLER, *Bio. Z.* **66**, 205. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Alkohol: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1103; der Lösungen in Petroläther und natriumäthylathaltigem Alkohol: WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1776; *C.* **1915** II, 275.

Verhalten der Krystalle im polarisierten Licht: PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 374. Einw. von ultravioletten Strahlen auf unverdünnten o-Nitro-benzaldehyd und seine Lösungen: KAILAN, *M.* **33**, 1307; vgl. WEIGERT, KUMMERER, *B.* **46**, 1207; KAI., *B.* **46**, 1628. Die Umlagerung zu o-Nitroso-benzoesäure im Licht wird durch Radiumstrahlen beschleunigt (KAI., *M.* **33**, 1364). Gibt in Eisessig in Gegenwart von kolloidalem Palladium mit 2 Mol Wasserstoff Anthranil; ein drittes Mol wird sehr langsam aufgenommen unter Bildung von o-Amino-benzaldehyd und viel Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd] *(s. Hptw. Bd. XIV, S. 23)* (NORD, *B.* **52**, 1710). Die bei der Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure entstehende, in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung ist N-Oxy-acridon (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1634). Über die bei der Belichtung von o-Nitro-benzaldehyd in Alkoholen auftretenden Produkte vgl. a. BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 340; außer den *S. 245* angeführten Produkten läßt sich bei der Belichtung in Alkohol 2-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal isolieren (B., E.). Geschwindigkeit der Bildung von Acetalen in verschiedenen, 1% Chlorwasserstoff enthaltenden Alkoholen: B., E., *A.* **371**, 362. o-Nitro-benzaldehyd gibt mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat α-[2-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd vom Schmelzpunkt 110° (Syst. No. 2467) (BODFORSS, *B.* **51**, 195). Liefert mit Oxyaceton und Alkali schon in der Kälte Indigo (BAUDISCH, *Bio. Z.* **89**, 280). o-Nitro-benzaldehyd gibt in Alkohol mit konzentrierter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung bei 40—50° nicht eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_6N_2$, sondern eine Verbindung $C_{14}H_8O_6N_2$ (S. 137) (EKECRANTZ, AHLQVIST, *B.* **43**, 2607). Reagiert mit Essigsäureanhydrid allein nicht merklich; in Gegenwart

von Katalysatoren (z. B. Phosphorpentoxyd) entsteht 2-Nitro-benzaldiacetat; beim Erhitzen mit Phenylessigsäureanhydrid auf 140° entsteht 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure in sehr geringer Menge (BAKUNIN, PARLATI, *G.* **36** II, 264; BA., FISCHMAN, *G.* **46** I, 92; BA., *C.* **1917** II, 523). Das bei der Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entstehende Nebenprodukt ist nicht „Phenyl-o-nitrophenyl-acrylen" (Formel I), sondern 2-Phenyl-isatogen (Formel II) (PFEIFFER, Priv.-Mitt.; BAKUNIN, VITALE, *Rendiconto Accad. scienze fisiche e matematiche Napoli* [3a] **33** [1927], 270). Beim Erhitzen von o-Nitro-benzaldehyd mit 2-äthyl-phenylessigsaurem Kalium, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid im Rohr auf dem Wasserbad entsteht 2-Nitro-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 80). Analog entsteht beim Erhitzen mit α- bezw. β-naphthylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid auf 130° 2-Nitro-α-[naphthyl-(1) bezw. -(2)]-zimtsäure (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* **33**, 557, 563). Bei der Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Alanin bei 100° entsteht o-Nitro-zimtsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). Bei kurzem Kochen von o-Nitro-benzaldehyd mit Phenylhydrazin erhält man [2-Nitro-benzal]-phenylhydrazin, bei längerem Kochen [2-Amino-benzal]-phenylhydrazin (KNÖPFER, *M.* **31**, 97). o-Nitro-benzaldehyd gibt mit 2-Methyl-indol in Alkohol oder Methanol in Gegenwart von Natronlauge oder von Piperidin 2-Methyl-3-[2-nitro-α-oxy-benzyl]-indol (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143).

I. $C_6H_4(NO_2)\cdot CH{:}C\cdot C_6H_5$ — II. $C_6H_4<\substack{CO\\N(:O)}>C\cdot C_6H_5$

Verhalten von o-Nitro-benzaldehyd bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **52**, 1996. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150—153° (KNÖPFER, *M.* **31**, 96), 152° (LEPETIT, *B.* **20**, 1343), 153° (PICKEL, *A.* **232**, 232), 154° (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2903; FLASCHNER, *M.* **26**, 1076), das p-Brom-phenylhydrazon bei 189° (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 638), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 257,5—258,5° (Zers.) (BAMBERGER, FODOR, *B.* **43**, 3335 Anm. 1), 250—251° (CIUSA, V., *R. A. L.* [5] **20** I, 805; *G.* **42** I, 531). — $2C_7H_5O_3N + SnCl_4$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und Zinntetrachlorid in Benzol (PFEIFFER, *A.* **383**, 139). Prismatische Nadeln (mit $^1/_2$ Mol C_6H_6 ?) (aus Benzol). Schmilzt unscharf bei 80—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton. Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren an der Luft, schnell beim Erwärmen mit Wasser.

Verbindung $C_{14}H_8O_6N_2$. Ist identisch mit der *S. 247* aufgeführten Verbindung $C_{14}H_{10}O_6N_2$ von POPOVICI (*B.* **41**, 1852). — *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von o-Nitro-benzaldehyd mit konzentrierter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung bei 40—50° (EKECRANTZ, AHLQVIST, *B.* **43**, 2607). – Krystalle (aus Aceton und Wasser). F: 168—169° (korr.). – Verändert sich schnell am Sonnenlicht.

2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal, 2-Nitro-benzaldimethyläther $C_9H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 247)*. *B.* Durch Erwärmen von o-Nitro-benzalchlorid mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1215). Beim Belichten der methylalkoholischen Lösung von o-Nitro-benzaldehyd mit Sonnenlicht (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 347). — Bei weiterer Einw. von Sonnenlicht auf die unverdünnte Substanz oder die methylalkoholische Lösung entsteht o-Nitroso-benzoesäuremethylester (B., E., *A.* **371**, 338). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung das Bis-dimethylacetal des o-Azoxy-benzaldehyds (B., *B.* **44**, 1971).

2-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal, 2-Nitro-benzaldiäthyläther $C_{11}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 247)*. *B.* Durch zweitägige Einw. von 1%iger alkoholischer Salzsäure auf o-Nitro-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 333, 362). Durch Bestrahlung der alkoh. Lösung von o-Nitro-benzaldehyd mit Sonnenlicht (B., E., *A.* **371**, 342). — Kp_{11}: 147,8—148,3° (korr.); Kp_{15}: 154,8—155,3° (korr.) (B., E., *A.* **371**, 333). — Bei längerer Belichtung der unverdünnten Substanz oder der Lösung in Alkohol entsteht o-Nitroso-benzoesäureäthylester (B., E., *A.* **371**, 338). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung das Bis-diäthylacetal des o-Azoxy-benzaldehyds (B., *B.* **44**, 1970).

2-Nitro-benzaldehyd-dipropylacetal, 2-Nitro-benzaldipropyläther $C_{13}H_{19}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Belichten von o-Nitro-benzaldehyd in Propylalkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 350). Durch längere Einw. von 1%iger propylalkoholischer Salzsäure auf o-Nitro-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (B., E., *A.* **371**, 333, 362). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 168° (korr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht bei der Belichtung in o-Nitroso-benzoesäurepropylester über (B., E., *A.* **371**, 339).

2-Nitro-benzaldehyd-diisopropylacetal, 2-Nitro-benzaldiisopropyläther $C_{13}H_{19}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch längere Einw. von 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Isopropylalkohol auf o-Nitro-benzaldehyd bei 17° (BAMBERGER, ELGER,

A. **371**, 334, 362). Über die Bildung beim Belichten von o-Nitro-benzaldehyd in Isopropylalkohol-Lösung vgl. B., E., *A.* **371**, 352. — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 150° (korr.). — Geht bei der Belichtung in o-Nitroso-benzoesäureisopropylester über (B., E., *A.* **371**, 339).

2-Nitro-benzaldehyd-diisobutylacetal, 2-Nitro-benzaldiisobutyläther $C_{15}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch längeres Aufbewahren von o-Nitro-benzaldehyd in 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Isobutylalkohol (Bamberger, Elger, *A.* **371**, 334, 362). Über die Bildung beim Belichten von o-Nitro-benzaldehyd in Isobutylalkohol-Lösung vgl. B., E., *A.* **371**, 353. — Gelbliches Öl. Kp_{11}: 179° (korr.) (B., E., *A.* **371**, 334). — Bei der Belichtung der unverdünnten Substanz oder der Lösung in Petroläther entsteht o-Nitroso-benzoesäureisobutylester (B., E., *A.* **371**, 340).

2-Nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 247)*. *B.* Durch kurzes Erwärmen von o-Nitro-benzaldehyd mit einer Lösung von Phosphorpentoxyd in Essigsäureanhydrid (Bakunin, Fisceman, *G.* **46** I, 93; B., *C.* **1917** II, 523). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 90° (B.), 88—89° (Wegscheider, Späth, *M.* **30**, 850).

2 - Nitro - benzal - bis - [carbamidsäure - äthylester], 2 - Nitro - benzaldiurethan $C_{13}H_{17}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen von wenig konz. Salzsäure zu einer Lösung von o-Nitro-benzaldehyd und Urethan in Alkohol (Dains, Greider, Kidwell, *Am. Soc.* **41**, 1012). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Fast unlöslich in Wasser.

α - 2 - Nitro - benzaldoxim, „2 - Nitro - benz - anti - aldoxim" $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 248)*[1]. Gibt mit Phenylisocyanat in Äther das O-Carbanilsäurederivat des α-2-Nitro-benzaldoxims, N.N'-Diphenyl-harnstoff und Anilin (Brady, Dunn, *Soc.* **109**, 671). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Chloroform das O-Diphenylcarbamidsäurederivat des β-2-Nitro-benzaldoxims (B., D., *Soc.* **103**, 1618).

β - 2 - Nitro - benzaldoxim, „2 - Nitro - benz - syn - aldoxim" $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 249)*[1]. Das Natriumsalz liefert mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Äther das O-Diphenylcarbamidsäurederivat des β-2-Nitro-benzaldoxims (Brady, Dunn, *Soc.* **103**, 1614).

α - O - Methyl - 2 - nitro - benzaldoxim, „O - Methyl - 2 - nitro - benz - anti - aldoxim", „2-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther" $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 249)*. Geht bei der Belichtung in Benzollösung langsam in β-O-Methyl-2-nitro-benzaldoxim über (Brady, Dunn, *Soc.* **103**, 1624).

β - O - Methyl - 2 - nitro - benzaldoxim, „O - Methyl - 2 - nitro - benz - syn - aldoxim", „2 - Nitro - benz - syn - aldoxim - methyläther" $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 249)*. *B.* Man schüttelt das Silbersalz des β-2-Nitro-benzaldoxims 10 Minuten mit Methyljodid in Äther (Brady, Dunn, *Soc.* **103**, 1625). Durch Belichten von α-O-Methyl-2-nitro-benzaldoxim in Benzol-Lösung (B., D., *Soc.* **103**, 1624).

α - O - Acetyl - 2 - nitro - benzaldoxim, „O - Acetyl - 2 - nitro - benz - anti - aldoxim", „2 - Nitro - benz - anti - aldoximacetat" $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von α-2-Nitro-benzaldoxim mit Acetanhydrid (Brady, Dunn, *Soc.* **103**, 1624). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 66°.

O - Carboxymethyl - 2 - nitro - benzaldoxim, 2 - Nitro - benzaldoxim - O - essigsäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 115° (Cohn, *P. C. H.* **55**, 737). — Das Natriumsalz schmeckt bitter mit süßem Nachgeschmack. Schwer löslich in Wasser.

Bis-[2-nitro-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dinitro-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 250)*. Gibt beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat 2-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon (Knöpfer, *M.* **32**, 758).

2-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [2-Nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 250)*. *B.* Durch Kochen von 2.2'-Dinitro-benzaldazin mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat (Knöpfer, *M.* **32**, 758). — F: 242° (Kn., *M.* **31**, 96). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und in konz. Schwefelsäure: Henderson, Heilbron, *Soc.* **107**, 1744. Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon, bei Einw. von siedendem Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Kn., *M.* **31**, 96). Beim Kochen mit Anilin entsteht Carbanilsäure-[2-nitro-benzalhydrazid] (Kn.). — $C_8H_8O_3N_4 + HCl$. Rahmfarbig. Zersetzt sich bei 212° (Hend., Heil., *Soc.* **107**, 1749). Ist an der Luft unbeständig.

N-Methyl-N'-[2-nitro-benzal]-hydrazin-N-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von o-Nitro-benzaldehyd mit N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäuremethylester in saurer Lösung (Backer, *R.* **31**, 194). —

[1]) Vgl. hierzu Anm. 1 auf S. 121.

Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105,5°. Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform.

3-Nitro-benzaldehyd, m-Nitro-benzaldehyd $C_7H_5O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 250)*. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 154; mit Benzol: s. u.; mit Phenol (Eutektikum bei ca. —14° und ca. 48 Gew.-% Phenol): SCHMIDLIN, LANG, *B.* **45**, 905. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 420. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Alkohol: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1103; der Lösung in Petroläther: WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1776; *C.* **1915** II, 275. — Ultraviolettes Licht ist ohne Einw. auf m-Nitro-benzaldehyd oder seine Lösungen in Benzol (KAILAN, *M.* **33**, 1316). Sättigt man eine Lösung von m-Nitro-benzaldehyd und ω-Chlor-acetophenon in Eisessig mit Chlorwasserstoff, so erhält man [3-Nitro-benzal]-acetophenon-dichlorid (BODFORSS, *B.* **52**, 144). Bei der Kondensation mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht α-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd (Bo., *B.* **49**, 2796). Reagiert mit Essigsäureanhydrid allein nicht merklich; in Gegenwart von Katalysatoren (z. B. Phosphorpentoxyd) entsteht bei der Einw. von Essigsäureanhydrid 3-Nitro-benzaldiacetat; beim Erhitzen mit Phenylessigsäure-anhydrid auf 150—160° entsteht 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure in geringer Menge (BAKUNIN, PARLATI, *G.* **36** II, 264; BA., FISCEMAN, *G.* **46** I, 92; BA., *C.* **1917** II, 523). m-Nitro-benzaldehyd kondensiert sich mit Malonsäure in Gegenwart von Glykokoll bei 100° zu 3-Nitro-zimtsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). Bildung eines Triphenylmethanfarbstoffs durch Kondensation mit Salicylsäure: BAYER & Co., D. R. P. 286433; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 212. — Über die Umwandlung in m-Acetamino-benzoesäure im Kaninchenorganismus vgl. ELLINGER, HENSEL, *H.* **91**, 27. — Nachweis durch Umsetzung mit Phenylhydrazin und wäßr. Schwefligsäure-Lösung: BÖESEKEN, *C.* **1910** II, 1836. Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **52**, 1996. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 120° (LEPETIT, *B.* **20**, 1343), 121° (PICKEL, *A.* **232**, 232), das p-Brom-phenylhydrazon bei 151° (VECCHIOTTI, *G.* **48** II, 638), 150—152° (OTT, *M.* **26**, 339), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 248° (gelbe Form), bezw. 250—251° (rote Form) (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 806; *G.* **42** I, 531).

$2C_7H_5O_3N + SnCl_4$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und Zinntetrachlorid in Benzol (PFEIFFER, *A.* **383**, 140). Krystalle ohne bestimmten Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton. Wird beim Aufbewahren an der Luft und bei der Einw. von warmem Wasser zersetzt. — Verbindung mit Benzol $C_7H_5O_3N + 2C_6H_6$. Wurde durch thermische Analyse nachgewiesen (SCHMIDLIN, LANG, *B.* **45**, 905).

3-Nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 253)*. *B.* Durch kurzes Erwärmen von m-Nitro-benzaldehyd mit einer Lösung von Phosphorpentoxyd in Essigsäureanhydrid (BAKUNIN, FISCEMAN, *G.* **46** I, 93; B., *C.* **1917** II, 523). — Krystalle (aus Alkohol).

Oxalsäure-bis-[α-brom-3-nitro-benzylester] $C_{16}H_{10}O_8N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Oxalylbromid und m-Nitro-benzaldehyd in Äther (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1742). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 128—129°. — Zersetzt sich langsam an der Luft.

α-3-Nitro-benzaldoxim, „3-Nitro-benz-anti-aldoxim" $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 254)*[1]. Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Chloroform das O-Diphenylcarbamidsäurederivat des β-3-Nitro-benzaldoxims (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1617).

β-3-Nitro-benzaldoxim, „3-Nitro-benz-syn-aldoxim" $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 254)*[1]. Das Natriumsalz gibt beim Schütteln mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Äther das O-Diphenylcarbamidsäurederivat des β-3-Nitro-benzaldoxims (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1617).

α-O-Methyl-3-nitro-benzaldoxim, „O-Methyl-3-nitro-benz-anti-aldoxim", „3-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther" $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 254)*. F: 65° (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1625 Anm.). — Geht beim Belichten in Benzol-Lösung in β-O-Methyl-3-nitro-benzaldoxim über (B., D., *Soc.* **103**, 1624).

β-O-Methyl-3-nitro-benzaldoxim, „O-Methyl-3-nitro-benz-syn-aldoxim", „3-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther" $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 254)*. *B.* Durch Belichten von α-O-Methyl-3-nitro-benzaldoxim in Benzol-Lösung (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1624). — F: 74°.

---

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 121.

α-O-Acetyl-3-nitro-benzaldoxim, „O-Acetyl-3-nitro-benz-anti-aldoxim", „3-Nitro-benz-anti-aldoxim-acetat" $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von α-3-Nitro-benzaldoxim in warmem Essigsäureanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1624). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 128°.

α-O-Carbäthoxy-3-nitro-benzaldoxim, „O-Carbäthoxy-3-nitro-benz-anti-aldoxim" $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von α-3-Nitro-benzaldoxim mit Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 679). — Blättchen (aus Alkohol). F: 97°.

3-Nitro-benzaldehyd-benzalhydrazon, 3-Nitro-benzaldazin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 255)*. *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-anilin und Benzalhydrazin in trocknem Äther (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 246). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 125°.

Bis-[3-nitro-benzal]-hydrazin, 3.3'-Dinitro-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 255)*. Gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat im Rohr auf 150° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4144) (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1334). Gibt beim Kochen mit Semicarbazid in verd. Alkohol 3-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **32**, 758).

```
   O2N·C6H4·CH
          /  \
  C6H5·N      N—CO
       |      |   |
      OC——N    N·C6H5
           \  /
        CH·C6H4·NO2
```

Bernsteinsäure-mono-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{11}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und dem Hydrazinsalz von Bernsteinsäuremonohydrazid in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 90). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 207°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [3-Nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 255)*. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat (KNÖPFER, *M.* **31**, 98). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1744. Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (KN.). — $C_8H_8O_3N_4 + HCl$. Rahmfarben. Zersetzt sich bei 222° (HEND., HEIL., *Soc.* **107**, 1750). Ist unbeständig.

Kohlensäure-imid-bis-[3-nitro-benzalhydrazid], N.N'-Bis-[3-nitro-benzal-amino]-guanidin $C_{15}H_{13}O_4N_7 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus dem Hydrobromid des N.N'-Diamino-guanidins und m-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (GAITER, *G.* **45** I, 454). — Gelbliche Kryställchen. F: 240—242°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $C_{15}H_{13}O_4N_7 + HBr$. Gelbes Pulver, das am Licht allmählich rot wird. F: 292° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Dithiokohlensäure-methylester-[3-nitro-benzalhydrazid], [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäure-methylester $C_9H_9O_2N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäuremethylester und m-Nitro-benzaldehyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 65). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Benzol und Aceton. — $KC_9H_8O_2N_3S_2$. Goldgelbe Nädelchen. Färbt sich an der Luft orangerot. Wird von Wasser zerlegt.

Dithiokohlensäure-äthylester-[3-nitro-benzalhydrazid], [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem analog dem Methylester dargestellten Dithiocarbazinsäureäthylester oder dessen Komponenten und m-Nitro-benzaldehyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 66). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 176° (geringe Zers.). — Kaliumsalz. Goldgelbe bis orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt in Berührung mit Wasser.

Dithiokohlensäure-benzylester-[3-nitro-benzalhydrazid], [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäure-benzylester $C_{15}H_{13}O_2N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und m-Nitro-benzaldehyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 66). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, Äther, siedendem Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther. — Kaliumsalz. Kanariengelbe Nadeln (aus Alkohol).

3-Nitro-benzalhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-äthylesters $C_{11}H_{13}O_2N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäureäthylester und Methyljodid oder aus [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäuremethylester und Äthylbromid in Gegenwart der berechneten Menge von alkoh. Kali (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 68). — Hellgelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 96°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, löslich in Petroläther.

3-Nitro-benzalhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäurebenzylester und Methyljodid oder aus [3-Nitro-benzal]-dithiocarbazinsäuremethylester und Benzylchlorid in Gegenwart der berechneten Menge von alkoh. Kali (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 69). — Hellgelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther. — Scheint noch in einer bei 102—103° schmelzenden Form (prismatische Säulen aus Chloroform + Alkohol) zu existieren.

Propylätherglykolsäure-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{12}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Propylätherglykolsäurehydrazid mit m-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 177). – Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

[d-Weinsäure]-bis-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{18}H_{16}O_8N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von d-Weinsäuredihydrazid mit m-Nitro-benzaldehyd in 50%igem Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 217). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther.

α-Dimethylamino-propionsäure-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{12}H_{16}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von inakt. α-Dimethylaminopropionsäurehydrazid mit m-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 341). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

[l-Asparaginsäure]-mono-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{11}H_{12}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von [l-Asparaginsäure]-monohydrazid mit m-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 330). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191°.

[l-Asparaginsäure]-bis-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{18}H_{17}O_6N_7 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Schütteln von [l-Asparaginsäure]-dihydrazid mit m-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **95**, 333). — F: 188°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

[3-Nitro-benzal]-hydrazinodiessigsäure-bis-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{25}H_{21}O_8N_9 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Das Hydrat entsteht aus salzsaurem Hydrazinodiessigsäure-dihydrazid in Wasser und m-Nitro-benzaldehyd in wenig Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (Curtius, Hussong, *J. pr.* [2] **83**, 268). — $C_{25}H_{21}O_8N_9 + H_2O$. Gelbes Pulver. F: 222—223° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Ligroin und Benzol.

4-Nitro-benzaldehyd, p-Nitro-benzaldehyd $C_7H_5O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 256)*. Thermische Analyse des Systems mit konz. Schwefelsäure: Kendall, Carpenter, *Am. Soc.* **36**, 2512; mit Trichloressigsäure: K., Gibbons, *Am. Soc.* **37**, 154; mit Acenaphthen (Eutektikum bei 66,8° und ca. 31 Gew.-% Acenaphthen): De Fazi, *G.* **46** I, 346. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: Berczeller, *Bio. Z.* **66**, 205. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Alkohol: Purvis, McCleland, *Soc.* **103**, 1103; der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und Petroläther: Waljaschko, Boltina, Ж. **46**, 1776; *C.* **1915** II, 275. — Ultraviolettes Licht ist ohne Wirkung auf p-Nitro-benzaldehyd oder seine Lösungen in Benzol (Kailan, *M.* **33**, 1316). p-Nitro-benzaldehyd wird beim Kochen mit alkoh. Natriumdisulfid-Lösung zu p-Amino-benzaldehyd reduziert (Blanksma, *C.* **1910** I, 260). Liefert mit Natriumcampher 3-[4-Nitro-benzal]-campher, eine Verbindung $C_{34}H_{38}O_4N_2$ (S. 142) und ein rotes, öliges Produkt (Wootton, *Soc.* **97**, 410). Kondensiert sich mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat zu α-[4-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd (Bodforss, *B.* **49**, 2797). Gibt mit Kaliumcyanid in Essigsäure unter Eiskühlung 4-Nitro-mandelsäurenitril; bei 24-stdg. Aufbewahren der Reaktionsflüssigkeit erhält man hauptsächlich 4.4'-Dinitro-desoxybenzoin-ms-carbonsäurenitril (Heller, *B.* **46**, 285, 291). Reagiert mit Essigsäureanhydrid allein nicht merklich; in Gegenwart von Katalysatoren (z. B. Phosphorpentoxyd) entsteht 4-Nitro-benzaldiacetat; beim Erhitzen mit Phenylessigsäureanhydrid auf 150—160° erhält man 4-Nitro-α-phenyl-zimtsäure und andere Produkte (Bakunin, Parlati, *G.* **36** II, 264; Ba., Fischman, *G.* **46** I, 92; Ba., *C.* **1917** II, 523). Gibt mit Benzoylbromid eine bei 89—90° schmelzende Verbindung (Adams, Vollweiler, *Am. Soc.* **40**, 1738). p-Nitro-benzaldehyd kondensiert sich mit Malonsäure in Gegenwart von Alanin bei 100° zu 4-Nitro-zimtsäure (Dakin, *J. biol. Chem.* **7**, 54). — Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: Margosches, Vogel, *B.* **52**, 1996. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 159° (Vecchiotti, *G.* **43** II, 637), das p-Brom-phenylhydrazon bei 156° (V., *G.* **43** II, 638), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 245° bezw.

247° (CIUSA, V., *R. A. L.* [5] **20** I, 806; *G.* **42** I, 532), 249° (HYDE, *B.* **32**, 1813). — $2C_7H_5O_3N + SnCl_4$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Zinntetrachlorid in Benzol (PFEIFFER, *A.* **383**, 140). Hellgelbe prismatische Nadeln mit ca. 1 Mol Benzol (aus Benzol). Verliert beim Aufbewahren an der Luft und im Exsiccator ca. $^1/_2$ Mol Benzol und schmilzt dann bei ca. 101°.

Verbindung $C_{34}H_{38}O_4N_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Natriumcampher, neben 3-[4-Nitro-benzal]-campher (WOOTTON, *Soc.* **97**, 410). — Orangerote Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 280—281°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D$: +605° (in Chloroform; c = 0,38).

4-Nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 258)*. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd durch kurzes Erwärmen mit einer Lösung von Phosphorpentoxyd in Essigsäureanhydrid (BAKUNIN, FISCEMAN, *G.* **46** I, 93; B., *C.* **1917** II, 523). — F: 127° (B.). — Gibt mit Benzoesäureanhydrid bei 100° 4-Nitro-benzaldibenzoat (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 866).

4-Nitro-benzaldehyd-[β-azido-äthyl-imid] $C_9H_9O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Nitro-benzaldehyd mit β-Azido-äthylamin auf dem Wasserbad (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1280). — Tafeln (aus Petroläther). F: 71°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, Benzol und Essigester.

4-Nitro-benzaldehyd-Derivat des 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanons-(3) $C_{12}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot N}\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 176° (CUSMANO, *G.* **40** II, 535). Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Äther.

4-Nitro-benzaldehyd-Derivat des Oxims des 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanons-(3) $C_{12}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot N}\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen des Oxims des 2-Hydroxylamino-2-methyl-butanons-(3) mit p-Nitro-benzaldehyd in äquimolekularen Mengen (CUSMANO, *G.* **40** II, 533). — Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 187°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester; löslich in Alkalien.

α-4-Nitro-benzaldoxim, „4-Nitro-benz-anti-aldoxim" $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 259)*[1]. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des freien Oxims in Alkohol und des Natriumsalzes in alkoh. Natriumäthylatlösung: HANTZSCH, *B.* **43**, 1661; BRADY, *Soc.* **105**, 2111. — Löst sich in flüssigem Chlorwasserstoff mit orangeroter Farbe; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 123°, das mit Sodalösung ein Gemisch von α- und β-Oxim liefert (BR., DUNN, *Soc.* **109**, 680). Beim Schütteln mit Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge entsteht β-O-Carbäthoxy-4-nitro-benzaldoxim (BR., D., *Soc.* **109**, 678). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Chloroform das O-Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-4-Nitro-benzaldoxims (BR., D., *Soc.* **103**, 1617).

β-4-Nitro-benzaldoxim, „4-Nitro-benz-syn-aldoxim" $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 259)*[1]. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des freien Oxims in Alkohol und des Natriumsalzes in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, *B.* **43**, 1661; BRADY, *Soc.* **105**, 2111. Verhalten gegen flüssigen Chlorwasserstoff: BR., DUNN, *Soc.* **109**, 680. Das Natriumsalz gibt beim Schütteln mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Äther das O-Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-4-Nitro-benzaldoxims (BR., D., *Soc.* **103**, 1614).

α-O-Methyl-4-nitro-benzaldoxim, „O-Methyl-4-nitro-benz-anti-aldoxim", „4-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther" $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 260)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BRADY, *Soc.* **105**, 2112. — Gibt beim Belichten in Benzol-Lösung β-O-Methyl-4-nitro-benzaldoxim (BR., DUNN, *Soc.* **103**; 1624).

β-O-Methyl-4-nitro-benzaldoxim, „O-Methyl-4-nitro-benz-syn-aldoxim", „4-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther" $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 260)*. *B.* Durch Belichten der Benzol-Lösung von α-O-Methyl-4-nitro-benzaldoxim (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1625). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 70° (BR., D.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: BR., *Soc.* **105**, 2112.

α-O-Acetyl-4-nitro-benzaldoxim, „O-Acetyl-4-nitro-benz-anti-aldoxim", „4-Nitro-benz-anti-aldoxim-acetat" $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von α-4-Nitro-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1625). — Gelbliche Tafeln (aus Aceton + Wasser). F: 127°.

α-O-Carbäthoxy-4-nitro-benzaldoxim, „O-Carbäthoxy-4-nitro-benz-anti-aldoxim" $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von β-O-Carbäthoxy-4-nitro-benzaldoxim in Alkohol (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 678). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 121.

β-O-Carbäthoxy-4-nitro-benzaldoxim, „O-Carbäthoxy-4-nitro-benz-syn-aldoxim" $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von α-4-Nitro-benzaldoxim mit Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 678). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. — Lagert sich in siedendem Alkohol in α-O-Carbäthoxy-4-nitro-benzaldoxim um.

O-Carboxymethyl-4-nitro-benzaldoxim, 4-Nitro-benzaldoxim-O-essigsäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 142° (COHN, *P. C. H.* **55**, 737). Leicht löslich in Alkohol. — Das Natriumsalz schmeckt stark bitter.

d-Campher-[4-nitro-benzalhydrazon] $C_{17}H_{21}O_2N_3 = C_8H_{14}\langle{C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \atop CH_2}$. Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 118° (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1733). Leicht löslich in heißem Ligroin, Alkohol, Benzol und Aceton.

Bis-[4-nitro-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dinitro-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 261)*. *B.* Aus [4-Nitro-benzal]-semicarbazid durch Einw. von überschüssigem Hydrazin in Eisessig (KNÖPFER, *M.* **32**, 759). — Gibt mit Semicarbazid in heißem Eisessig [4-Nitro-benzal]-semicarbazid.

Kohlensäure-methylester-[4-nitro-benzalhydrazid], 4-Nitro-benzalhydrazin-N-carbonsäuremethylester, [4-Nitro-benzal]-hydrazinoameisensäuremethylester $C_9H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Hydrazincarbonsäuremethylester mit p-Nitro-benzaldehyd in Essigsäure (BACKER, *R.* **31**, 17). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol.

4-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [4-Nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 261)*. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-benzaldazin und Semicarbazid in heißem Eisessig (KNÖPFER, *M.* **32**, 759). — F: 211° (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1750). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: HEND., HEIL., *Soc.* **107**, 1744. — Gibt in Eisessig mit überschüssigem Hydrazin 4.4'-Dinitro-benzaldazin (KN., *M.* **32**, 759), mit Phenylhydrazin 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (KN., *M.* **31**, 99). — $C_8H_8O_3N_4 + HCl$. Ziemlich beständige, rote Substanz. Ist bei 275° noch nicht zersetzt (HEND., HEIL.).

Kohlensäure-methylamid-[4-nitro-benzalhydrazid], 4-Methyl-1-[4-nitro-benzal]-semicarbazid $C_9H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und 4-Methyl-semicarbazid in schwach saurer Lösung (BACKER, *R.* **34**, 200). — Kanariengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig.

4-Nitro-benzaldehyd-guanylhydrazon, [4-Nitro-benzal]-aminoguanidin $C_8H_9O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ *(S. 261)*. Färberisches Verhalten gegen Wolle: THIELE, s. WEDEKIND, RHEINBOLDT, *B.* **47**, 2150 Anm. 2.

Bis-p-nitro-benzalverbindung des Äthylen-bis-methylhydrazins $C_{18}H_{20}O_4N_6 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylen-bis-methylhydrazin $H_2N\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$ (s. bei N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-äthylendiamin, Ergw. Bd. III/IV, S. 416) und p-Nitro-benzaldehyd in essigsaurer Lösung (BACKER, *R.* **31**, 177). — Rote Platten (aus Toluol), Nadeln (aus Essigester). F: 192,5°. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther, etwas leichter in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Methanol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Essigester. — Die Lösungen in Toluol und konz. Schwefelsäure sind gelb. — $C_{18}H_{20}O_4N_6 + 2HCl$. Gelbliches Pulver. Verliert den Chlorwasserstoff leicht in Berührung mit feuchter Luft oder beim Erhitzen.

6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$ *(S. 262)*. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-[6-chlor-2-nitro-benzyl]-amin mit Permanganat in Aceton und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 109). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 161°.

4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$ *(S. 262)*. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd mit Kupferchlorür und Salzsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65° (B.). — Gibt beim Kochen mit Natriumthiosulfat in verd. Alkohol 2.2'-Dinitro-diphenylsulfid-dialdehyd-(4.4') (KRÄNZLEIN, D. R. P. 219839; *C.* **1910** I, 1075; *Frdl.* **10**, 161).

6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$ *(S. 262)*. Gibt beim Kochen mit Natriumthiosulfat in verd. Alkohol 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-dialdehyd-(2.2') (KRÄNZLEIN, D. R. P. 219839; *C.* **1910** I, 1075; *Frdl.* **10**, 161).

3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$ *(S. 262)*. Gibt in Methanol bezw. Äthylalkohol beim Belichten 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal bezw. -diäthylacetal und 3.6.3'.6'-Tetrachlor-azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2'); beim Belichten in Benzol entsteht anscheinend 3.6-Dichlor-2-nitroso-benzoesäure (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 356).

Dimethylacetal $C_9H_9O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 263)*. *B.* Beim Belichten von 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd in Methanol (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 358). — F: 61,5—62,5°.

Diäthylacetal $C_{11}H_{13}O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 263)*. *B.* Durch Belichten von 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 360). — F: 98—99°.

4.5-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-benzaldehyd durch Nitrieren (Höchster Farbw., D. R. P. 254467; *C.* 1913 I, 199; *Frdl.* 11, 289). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 73°. — Gibt mit Aceton und Alkali 5.6.5'.6'-Tetrachlor-indigo.

4.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$ *(S. 263)*. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 6-Chlor-3-nitro-4-amino-benzaldehyd mit Kupferchlorür und Salzsäure (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1966). — Farblose Krystalle (aus Benzin). F: 74°.

6-Brom-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-[6-brom-2-nitro-benzyl]-amin mit Kaliumpermanganat in Aceton und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] 21, 109). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 142° (gelbe Form) bezw. 146° (rote Form).

4-Brom-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$ *(S. 264)*. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1965). — F: 106°.

5-Brom-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von diazotiertem 5-Brom-3-nitro-4-amino-benzaldehyd mit Alkohol (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1965). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 100°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4.5-Dibrom-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 5-Brom-3-nitro-4-amino-benzaldehyd mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1965). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 99°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Benzol.

2.6-Dinitro-benzaldehyd $C_7H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen von [2.6-Dinitro-benzal]-anilin mit verd. Schwefelsäure (REICH, *B.* 45, 807). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 140—150° 2.6-Dinitro-zimtsäure (R., *Bl.* [4] 21, 218). — Gibt in Aceton-Lösung mit verd. Alkalien eine unbeständige blaue Färbung (R., *B.* 45, 808). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 159° (R., *B.* 45, 808), das p-Brom-phenylhydrazon bei 176° (Zers.) (R., GAIGAILIAN, *B.* 46, 2382), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 207—208° (Zers.) (R., G.).

2.6-Dinitro-benzaldoxim $C_7H_5O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (REICH, *B.* 45, 808). — Nadeln (aus Benzol). F: 115°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.6-Dinitro-benzonitril.

Bis-[2.6-dinitro-benzal]-hydrazin, 2.6.2'.6'-Tetranitro-benzaldazin $C_{14}H_8O_8N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd und salzsaurem Hydrazin in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (REICH, GAIGAILIAN, *B.* 46, 2385). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 246—247°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, löslich in Eisessig und Aceton, leicht löslich in Nitrobenzol.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-semicarbazon, [2.6-Dinitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_7O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 207—208° (REICH, GAIGAILAN, *B.* 46, 2385). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien rot; auf Zusatz von etwas Säure oder viel Wasser wird unverändertes Semicarbazon ausgeschieden.

2.4.6-Trinitro-benzaldiacetat $C_{11}H_9O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd durch Behandeln mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* 31, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118°.

g) Azido-Derivate.

4-Azido-benzaldehyd, p-Azido-benzaldehyd $C_7H_5ON_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 266)*. *B.* Aus diazotiertem p-Amino-benzaldehyd und Natriumazid (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 257). — Liefert mit Kaliumcyanid das Kaliumsalz des [4-Formyl-phenyl]-cyan-triazens $NC\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Syst. No. 2235). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 190° (F., J., *Soc.* **97**, 260).

α-**4-Azido-benzaldoxim, „4-Azido-benz-anti-aldoxim"** $C_7H_6ON_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 266)*[1]. *B.* Aus 4-Azido-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Kalilauge (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 257). Beim Erhitzen von *β*-4-Azido-benzaldoxim auf 100° (F., J., *Soc.* **97**, 258). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Schwer löslich in Petroläther, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Färbt sich am Licht dunkelbraun. Zersetzt sich beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht ein Hydrochlorid, das beim Zerlegen mit Sodalösung *β*-4-Azido-benzaldoxim gibt. Gibt in Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid ein bei 146° schmelzendes Benzoat, mit p-Toluolsulfonsäurechlorid p-Azido-benzonitril.

β-**4-Azido-benzaldoxim, „4-Azido-benz-syn-aldoxim"** $C_7H_6ON_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 266)*[1]. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von *α*-4-Azido-benzaldoxim und Zerlegen des entstandenen Hydrochlorids mit Sodalösung (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 258). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Benzol und Petroläther. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Färbt sich am Licht dunkel. Lagert sich bei 100° in *α*-4-Azido-benzaldoxim um. Gibt in Pyridin mit Benzoylchlorid dasselbe bei 146° schmelzende Benzoat wie das *α*-Oxim, mit p-Toluolsulfonsäurechlorid p-Azido-benzonitril.

Derivate des Schwefelanalogons von Benzaldehyd.

Bis-[α-oxy-benzyl]-disulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot S\cdot S\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist als additionelle Verbindung des Benzaldehyds $2C_7H_6O + H_2S_2$ auf S. 118 beschrieben.

Bis-[α-oxy-benzyl]-trisulfid $C_{14}H_{14}O_2S_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot S\cdot S\cdot S\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist als additionelle Verbindung des Benzaldehyds $2C_7H_6O + H_2S_3$ auf S. 118 beschrieben.

Benzaldehyd-di-p-tolylmercaptal, Benzal-bis-p-tolylsulfid $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 2 Mol Thio-p-kresol und 1 Mol Benzaldehyd (FROMM, RAIZISS, *A.* **374**, 101). — Prismen (aus Alkohol). F: 79°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzal-bis-p-tolylsulfon. Beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung entsteht Di-p-tolyl-disulfid.

Benzal-bis-p-tolylsulfon, ω.ω-Bis-p-tolylsulfon-toluol $C_{21}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Benzaldehyd-di-p-tolylmercaptal mit Kaliumpermanganat (FROMM, RAIZISS, *A.* **374**, 102). — Tafeln (aus Eisessig). F: 163°.

Benzaldehyd-dibenzylmercaptal, Benzal-bis-benzylsulfid, ω.ω-Bis-benzylmercapto-toluol $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 268)*. Zur Bildung aus Dibenzyldisulfid, Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge vgl. FROMM, FORSTER, *A.* **394**, 340. Entsteht bei der Einw. von Benzylchlorid auf Dibenzyltetrasulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 230) in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (SMYTHE, *Soc.* **105**, 557).

Selenanalogon des Benzaldehyds.

Selenobenzaldehyd $C_7H_6Se = C_6H_5\cdot CHSe$.

a) *α*-Selenobenzaldehyd $C_7H_6Se = C_6H_5\cdot CHSe$ *(vgl. S. 270)*. Molekulargröße unbekannt. — *B.* Aus Benzaldehyd und Selenwasserstoff in absol. Alkohol (VANINO, SCHINNER, *J. pr.* [2] **91**, 124). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 83—84°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton, Chloroform und Benzol. — Zersetzt sich am Licht allmählich.

b) *β*-Selenobenzaldehyd $C_7H_6Se = C_6H_5\cdot CHSe$. Molekulargröße unbekannt. — *B.* Aus Benzaldehyd und Selenwasserstoff in Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, neben *γ*-Selenobenzaldehyd (VANINO, SCHINNER, *J. pr.* [2] **91**, 125). — Nadeln mit $^1/_2$ Mol Benzol (aus Benzol). F: ca. 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Benzol. Wird bei 100° benzolfrei und schmilzt dann bei 218°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver Stilben.

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 121.

c) γ-Selenobenzaldehyd $C_7H_6Se = C_6H_5 \cdot CHSe$. Molekulargröße unbekannt. — *B.* Neben β-Selenobenzaldehyd aus Benzaldehyd und Selenwasserstoff in chlorwasserstoffgesättigtem Alkohol (VANINO, SCHINNER, *J. pr.* [2] 91, 126). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol oder Benzol + Äther). F: 166°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

2. ***1-Methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_7H_6O = OC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}C:CH_2$.

2.3.5.6-Tetrachlor-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) („Tetrachlor-p-methylenchinon") $C_7H_2OCl_4 = OC{<}{CCl:CCl \atop CCl:CCl}{>}C:CH_2$ *(S. 271)*. Die wahre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_4O_2Cl_8$ (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* 47, 2964; 52, 1401). — 1 Mol $C_{14}H_4O_2Cl_8$ oxydiert 1 Mol Hydrochinon und geht dabei in 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol über (P., CH., *B.* 47, 2972). Macht aus KI in Aceton 2 Atome Jod frei (P., CH., *B.* 52, 1401).

2. Oxo-Verbindungen C_8H_8O.

1. ***1¹-Oxo-1-äthyl-benzol, Acetylbenzol, Methyl-phenyl-keton, Acetophenon*** $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 271)*.

Vorkommen und Bildung.

V. Im äther. Ladanumöl (MASSON, *C. r.* 154, 517).

B. Entsteht neben anderen Produkten aus Äthylbenzol bei gleichzeitiger Einw. von Sauerstoff, Wasser und Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 46, 417; *R. A. L.* [5] 22 I, 128). In guter Ausbeute beim Kochen von [α-Chlor-äthyl]-benzol mit einer wäßrigen oder wäßr.-alkoholischen Hexamethylentetramin-Lösung (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* 1914 I, 589; *Frdl.* 11, 197). Man erwärmt Phenylacetylen mit 3 Mol $HgCl_2$ oder $HgBr_2$ in Wasser auf 50° und zersetzt die entstandenen quecksilberhaltigen Verbindungen mit Salzsäure (MANCHOT, HAAS, *A.* 399, 140, 148). Acetophenon entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1²-Chlor-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol mit Diäthylamin im Rohr bis auf ca. 130° oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 90—120° und nachfolgenden Ansäuern (HOUBEN, FÜHRER, *B.* 47, 79). Beim Erhitzen von 1²-Jod-1¹-oxy-1-äthyl-benzol mit Trimethylamin in Benzol auf 100° oder bei Einw. von Dimethylbenzylamin auf 1²-Jod-1¹-oxy-1-äthyl-benzol oder 1¹-Jod-1²-oxy-1-äthyl-benzol bei Zimmertemperatur (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] 15, 277). Bei Oxydation von hydrozimtsaurem Natrium oder Ammonium mit Wasserstoffperoxyd in heißer verdünnter Lösung (DAKIN, *Am.* 44, 48). Acetophenon findet sich im Harn von Hunden und Katzen nach Injektion von β-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid (D., *J. biol. Chem.* 8, 35; vgl. a. D., *J. biol. Chem.* 6, 241) und von benzoylessigsaurem Natrium (D., *J. biol. Chem.* 9, 126; FRIEDMANN, *Bio. Z.* 27, 122). Acetophenon entsteht beim Erhitzen von Benzoylessigsäuremethylester mit Wasser im Rohr auf 200° (MEERWEIN, *A.* 398, 248). Bei der Oxydation von Isopropenylbenzol durch Luft (TIFFENEAU, *Bl.* [3] 27, 1067; *A. ch.* [8] 10, 162), Kaliumpermanganat (T., *C. r.* 134, 846; *A. ch.* [8] 10, 165) oder Ozon (HARRIES, *A.* 390, 265). Beim Belichten von α-Oxy-α-phenyl-propionsäure in wäßr. Lösung in Gegenwart von Ferrisalzen (BENRATH, *A.* 382, 226). Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd (MARSHALL, *Soc.* 107, 516). Durch Leiten eines Gemisches von Essigsäure und Benzoesäure über erhitztes Aluminiumoxyd, Chromoxyd (SENDERENS, *C. r.* 150, 703; *A. ch.* [8] 28, 275), Zinkoxyd, Calciumoxyd, Cerdioxyd (SE., *A. ch.* [8] 28, 265, 267, 276), Ferrioxyd (MAILHE, *C. r.* 157, 220), Cadmiumoxyd (M., *Bl.* [4] 13, 669), Manganoxyd (SABATIER, M., *C. r.* 158, 833) oder Calciumcarbonat (SA., M., *C. r.* 156, 1732). Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd im Überschuß (MARSHALL, *Soc.* 105, 533; 107, 522) oder mit Acetonitril (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 302). Aus Phenylzinkchlorid und Acetylchlorid (BLAISE, *Bl.* [4] 9, XIV; *C.* 1911 I, 1807).

Darst. Man leitet ein Gemisch von 1 Mol Benzoesäure und 3 Mol Essigsäure über Thoriumdioxyd oder Zirkondioxyd bei 400—460° (SENDERENS, *C. r.* 150, 112; *A. ch.* [8] 28, 312).

Physikalische Eigenschaften.

Monoklin prismatisch (AMINOFF, *C.* 1917 I, 1067). F: 19,5° (SENDERENS, *C. r.* 150, 1336; *Bl.* [4] 7, 653; *A. ch.* [8] 28, 313), 20° (DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* 18, 186; LUGININ, DUPONT, *Bl.* [4] 9, 223), 20,5° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 141). E: 19,2—18,8° (G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 229). Schmelzpunkt unter hohen Drucken: TAMMANN; BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] 6 [1915], 31. Volumenänderung beim Schmelzen unter Druck: BR. Kp_{760}: 201,5° (korr.) (SE.); Kp_{12}: 83,5° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] 84, 20). D_4^{20}: 1,0358; D_4^{80}: 0,9758 (DRUCKER, KASSEL, *Ph. Ch.* 76, 369); $D_4^{14,6}$: 1,0301 (AU.,

El.); D_4^{25}: 1,0236; D_4^{50}: 1,0026 (J.); Dichte D_4^t zwischen 21,6° (1,0267) und 114,2° (0,9434): DUTOIT, FRIDERICH, *Bl.* [3] 19, 325. Viscosität bei 25°: 0,01645 g/cmsec (SSACHANOW, RJACHOWSKI, Ж. 47, 128; *C.* 1916 I, 729); bei 25° (0,01617), bei 50° (0,01246) und bei 95° (0,00653 g/cmsec): KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, Ж. 47, 583; KU., *Z. anorg. Ch.* 135, 94; Fluidität bei 10° (44,05) und 80° (136,2 cmsec/g): DR., K.; zwischen 12° und 40°: DR., *Ph. Ch.* 92, 315. Oberflächenspannung zwischen 24,8° (40,1) und 200° (22,7 dyn/cm): J.; vgl. a. MORGAN, STONE, *Am. Soc.* 35, 1519. Capillaritätskonstante zwischen 79° (6,49) und 178° (4,97 mm²): DUTOIT, MOJOIU, *J. Chim. phys.* 7, 180. Schmelzwärme: 33,1 cal/g (LUGININ, DUPONT, *Bl.* [4] 9, 223). — $n_\alpha^{17,2}$: 1,5295; $n_D^{17,2}$: 1,5350; $n_\beta^{17,2}$: 1,5493; $n_\gamma^{17,2}$: 1,5620 (AU. EI.); $n_\alpha^{18,8}$: 1,5284; $n_D^{18,8}$: 1,5338; $n_\beta^{18,8}$: 1,5481 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 214). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von unverdünntem Acetophenon: BALY, TRYHORN, *Soc.* 107, 1068; von dampfförmigem Acetophenon und seinen Lösungen in Alkohol: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1098. Quantitative Bestimmung der ultravioletten Lichtabsorption in alkoh. Lösung: BIELECKI, HENRI, *B.* 47, 1716. Acetophenon und seine Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen oder ultraviolettem Licht bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* 1910 I, 2057; 1911 II, 342; *Phys. Z.* 11, 430; 12, 616). Dielektr.-Konst. zwischen 14° (18,6) und 56° (15,1): WALDEN, *Ph. Ch.* 70, 576. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Elektroosmose: COEHN, RAYDT, *Ann. Phys.* [4] 30, 789. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 44, 50. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 215.

Löslichkeit in der wäßr. Lösung verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 122. Lösungsvermögen für Trimethylamin und p-Nitro-benzylchlorid: v. HALBAN, *Ph. Ch.* 84, 144, 145. Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Wasser und Acetophenon: WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* 38, 634. Kryoskopisches Verhalten von Acetophenon in konz. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* 47 II, 234; in Dicyclohexyl: MASCARELLI, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] 19 II, 413; *G.* 42 I, 111; in Paraldehyd: LUGININ, DUPONT, *Bl.* [4] 11, 906; in Phenylhydrazin: ODDO, *G.* 43 II, 356, 360; 45 I, 276. Thermische Analyse der binären Systeme mit $AlCl_3$ und $AlBr_3$: MENSCHUTKIN, Ж. 42, 1298; *C.* 1910 II, 154; mit Chloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* 37, 157. Thermische Analyse der binären Systeme mit Schwefelsäure, Antimontrichlorid, Antimontribromid und Trichloressigsäure s. S. 149 bei additionellen Verbindungen. Dichte und Viscosität der Gemische mit Antimontribromid: KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, Ж. 47, 583; KU., *Z. anorg. Ch.* 135, 94; mit Isoamylacetat: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* 18, 187; mit Chloroform, Äthylenchlorid, Pentachloräthan und Perchloräthylen: SSACHANOW, RJACHOWSKI, Ж. 47, 128; *C.* 1916 I, 729; mit Tetrachloräthan: DRUCKER, KASSEL, *Ph. Ch.* 76, 369. Elektrische Leitfähigkeit von Natriumjodid in Acetophenon: NICOLLIER, s. KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* 35, 1378; elektrische Leitfähigkeit von d-Camphocarbonsäure, 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) sowie einigen organischen Basen und Salzen in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* 81, 566. Potentialdifferenzen zwischen Salzlösungen in Wasser und in Acetophenon: BEUTNER, *Ph. Ch.* 87, 399.

Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von Acetophenon wurden gemessen von CREIGHTON, *Ph. Ch.* 81, 554; v. HALBAN, *Ph. Ch.* 84, 135; BREDIG, *Z. El. Ch.* 24, 285.

Chemisches Verhalten.

Reduktion. {Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf alkoh. Acetophenon-Lösungen .... (*R. A. L.* [5] 10 I, 98)}; neben diesem Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 122° entsteht bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon in Alkohol oder Isopropylalkohol noch ein Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 86—87° (Ergw. Bd. VI, S. 493) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 34, 1538; 47, 1807; *R. A. L.* [5] 23 I, 860; vgl. a. COHEN, *C.* 1916 II, 655). Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon in Äther und in Benzylalkohol s. S. 148. Acetophenon liefert beim Leiten mit Ameisensäure über Kupfer oder Nickel bei etwa 300° Äthylbenzol (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] 21, 62). Bei der Reduktion von Acetophenon in verd. Alkohol mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz entsteht Methylphenylcarbinol (VAVON, *C. r.* 155, 287; *A. ch.* [9] 1, 184); bei Anwendung von 5 Mol Wasserstoff entsteht Äthylcyclohexan (V.); Geschwindigkeit der Reduktion zu Äthylcyclohexan in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Platinschwarz: V., *A. ch.* [9] 1, 183. Acetophenon gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol eine geringe Menge Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 122° (COHEN, *R.* 38, 122); das gleiche Acetophenonpinakon entsteht auch bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam oder Natrium in feuchtem Äther (DE LEEUW, *R.* 30, 244); durch Reduktion mit Calcium und Alkohol erhält man Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 122° und geringe Mengen Methylphenylcarbinol (DE L.); geringe Mengen Acetophenonpinakon bilden sich ferner beim Erwärmen von Acetophenon mit Magnesium und Sublimat und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (JOHLIN, *Am. Soc.* 39, 292). Acetophenon liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und überschüssiger Salzsäure Äthylbenzol; bei Anwendung einer zur Umwand-

lung des Acetophenons in Äthylbenzol nicht ausreichenden Salzsäure-Menge wird Styrol als Hauptprodukt erhalten (CLEMMENSEN, B. 46, 1838). Zur elektrolytischen Reduktion von Acetophenon zu Acetophenonpinakon vgl. a. KAUFFMANN, Z. El. Ch. 4, 461; KAUFLER, Z. El. Ch. 13, 635; E. MÜLLER, Z. El. Ch. 16, 236. Acetophenon wird durch gärende Hefe zu schwach linksdrehendem Methylphenylcarbinol reduziert (NEUBERG, NORD, B. 52, 2247).

Halogenierung, Einw. weiterer anorganischer Agenzien. Acetophenon gibt mit 1 Mol Chlorharnstoff in wäßr. Lösung ω-Chlor-acetophenon (BÉHAL, DETOEUF, C. r. 153, 1231). Addiert in Chloroform bei 0° 1 Mol Brom; beim schwachen Anwärmen oder beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches mit Wasser entsteht unter HBr-Abspaltung ω-Bromacetophenon; in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat tritt eine Umsetzung mit Brom erst nach Zusatz von Salzsäure ein (HAHN, B. 44, 1553). Geschwindigkeit der Reaktion mit Jod in saurer Lösung: DAWSON, WHEATLEY, Soc. 97, 2050; D., ARK, Soc. 99, 1742. Beim Erhitzen von Acetophenon mit 1% Jod auf 180—190° entsteht 1.3.5-Triphenyl-benzol (KNOLL & Co., D. R. P. 250236; C. 1912 II, 1084; Frdl. 11, 156). Acetophenon gibt mit Königswasser Chlorpikrin (DATTA, CHATTERJEE, Am. Soc. 38, 1820). Liefert beim Leiten mit Ammoniak über ThO_2 bei 380—390° Methylphenylketimid neben einer bei 161° schmelzenden Substanz (MIGNONAC, C. r. 169, 237). Einw. von methyl- und äthylalkoholischem Ammoniak im Sonnenlicht s. u. Acetophenon gibt beim Erhitzen mit $(NH_4)_2S$ und etwas Wasser auf 210—215° Äthylbenzol, Phenylessigsäure, Phenylacetamid, 2.4- und 2.5-Diphenylthiophen (WILLGERODT, MERK, J. pr. [2] 80, 193; WI., SCHOLTZ, J. pr. [2] 81, 384). Gibt mit Schwefelchlorür ein gelbes Harz, das beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure Thioindigo liefert (AGFA, D. R. P. 230641; C. 1911 I, 603; Frdl. 10, 478; vgl. a. HUTCHINSON, SMILES, Soc. 101, 575). Liefert beim Schütteln mit Jodstickstoff in verd. Ammoniak Benzoesäure, Benzamid und Jodoform (CHATTAWAY, BAXTER, Soc. 103, 1986). Geht bei längerem Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat und wenig konz. Schwefelsäure auf 45° in 1.3.5-Triphenyl-benzol über (ODELL, HINES, Am. Soc. 35, 82).

Umsetzungen mit Alkylhalogeniden, Oxy- und Oxo-Verbindungen. Acetophenon liefert bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und Propyljodid in siedendem Xylol Butylphenylketon, Dypnon (Syst. No. 654), zwei Verbindungen $C_{22}H_{26}O$ mit den Schmelzpunkten 134—135° bezw. 171° (s. S. 149) und eine geringe Menge Benzoesäure; bei der Reaktion mit Natriumamid und Isobutyljodid konnten nur die drei letzten Verbindungen isoliert werden (HALLER, BAUER, A. ch. [8] 28, 409, 413). Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf Acetophenon im Sonnenlicht: PATERNÒ, G. 44 I, 239; bei Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon und Ammoniak in Äthylalkohol erhält man neben Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 122° eine Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$ (S. 150), deren Pikrat bei 266—267° schmilzt (P., MASELLI, R. A. L. [5] 21 I, 237; G. 42 I, 67; P., G. 44 I, 239; P., Priv.-Mitt.). Der beim Erhitzen von Acetophenon mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung neben anderen Produkten entstehende Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{16}$ (STOBBE, HEUN, B. 34, 1959) ist als 1-Methyl-3.5-diphenyl-benzol erkannt worden (GASTALDI, CHERCHI, G. 45 II, 257, 264); die bei der gleichen Reaktion entstehende Verbindung $C_{24}H_{18}O$ (*Hptw. Bd. VII, S. 277*) wird von GASTALDI (G. 50 I, 77) als 1-Methyl-3.5-diphenyl-2 (oder 4)-benzoyl-benzol $C_{26}H_{20}O$ aufgefaßt (vgl. a. MEERWEIN, B. 53, 1832). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon in Äther entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ (Kp: 247°), in der vielleicht β-Oxy-γ-äthoxy-β-phenyl-butan vorliegt (CIAMICIAN, SILBER, B. 44, 1556; R. A. L. [5] 20 I, 723; vgl. a. C., S., R. A. L. [5] 10 I, 102; G. 32 I, 242). Durch Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon in Benzylalkohol erhält man α.β-Diphenyl-propylenglykol (PATERNÒ, PERRET, G. 44 I, 156; C., S., B. 47, 1810; R. A. L. [5] 23 I, 862), Hydrobenzoin und Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 122° (C., S.). Einw. von Chloralhydrat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: FRANKFORTER, KRITCHEWSKY, Am. Soc. 36, 1525. Acetophenon liefert mit Kohlenoxyd in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter 150 Atm. Druck bei Zimmertemperatur das Natriumsalz des ω-Formylacetophenons (STÄHLER, B. 47, 590). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Natriumpyrosulfat auf 100° entsteht Benzalacetophenon (ODELL, HINES, Am. Soc. 35, 83). Verhalten von Acetophenon gegen Diphenylketen: STAUDINGER, KON, A. 384, 109.

Umsetzungen mit Carbonsäuren, Aminen usw. Über eine aus Acetophenon, Nitroprussidnatrium und Natriumäthylat oder Natriummethylat in Methanol entstehende Verbindung s. bei Isonitrosoacetophenon (Syst. No. 672). Acetophenon liefert mit Essigsäureanhydrid und $FeCl_3$ unterhalb 10° das $FeCl_3$-Doppelsalz des 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2390) (DILTHEY, J. pr. [2] 94, 72; vgl. D., FISCHER, B. 56, 1012). Beim Erhitzen mit ½ Mol Benzamid auf 275° entsteht 2.4.6-Triphenyl-pyridin (PICTET, STEHELIN, C. r. 162, 877; C. 1916 II, 492). Durch Erhitzen mit Cyanessigsäureäthylester und einer kleinen Menge Anilin-Zinkchlorid auf 130° entsteht β-Phenyl-α-cyan-crotonsäureäthylester (SCHREIBER, MEISEL, B. 48, 260). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und Chlor-

ameisensäureäthylester in einem indifferenten Lösungsmittel erhält man Benzoylmalonsäurediäthylester, β-[Carbäthoxy-oxy]-zimtsäureäthylester und eine Verbindung $C_{11}H_{14}O_4$ (s. S. 150) (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 555; *A. ch.* [10] **1**, 286). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170° entsteht N.N'-Bis-[α-phenyl-äthyliden]-harnstoff (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 113). Acetophenon liefert mit Schwefelkohlenstoff, Kaliumhydroxyd und einer geringen Menge Wasser auf dem Wasserbad [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton (Syst. No. 673) (KELBER, *B.* **43**, 1255; K., SCHWARZ, *B.* **44**, 1698). Beim Belichten einer Lösung von Acetophenon und Methylamin in Alkohol entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung vom Schmelzpunkt 197—198° (Krystalle aus Benzol); bei Anwendung von Äthylamin erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 120—122° (Krystalle aus Alkohol; Acetophenonpinakon ?) und eine Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$, deren Pikrat bei 200—201° schmilzt (S. 150) (PATERNÒ, *G.* **44** I, 240; Priv.-Mitt.); Einw. von Sonnenlicht auf Gemische aus Acetophenon mit weiteren stickstoffhaltigen Verbindungen: P. Acetophenon liefert beim Erhitzen mit Anilin und Zinkchlorid oder einem Anilinhydrohalogenid hauptsächlich 1.3.5-Triphenyl-benzol (REDDELIEN, *B.* **43**, 2477; *A.* **388**, 194); mit Anilin und einer kleinen Menge Anilin-Zinkchlorid bei 180—190° bilden sich Acetophenonanil und kleinere Mengen Dypnonanil (R., *B.* **43**, 2478; **46**, 2715; *A.* **388**, 185); mit p-Toluidin entstehen unter gleichen Bedingungen Acetophenon-p-tolil, geringe Mengen Dypnon-p-tolil und 1.3.5-Triphenyl-benzol; Kondensation mit weiteren Aminen: R. Beim mehrtägigen Erhitzen von Acetophenon mit Acetanilid bezw. Benzanilid in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 200—300° erhält man 2-Methyl-4-phenyl-chinolin bezw. 2.4-Diphenyl-chinolin (SPALLINO, SALIMEI, *G.* **42** I, 608, 611). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion von Acetophenon mit Phenylhydrazin: ODDO, *G.* **43** II, 356, 360; **45** I, 276. Zur Geschwindigkeit der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid vgl. HIBBERT, *Soc.* **101**, 343. Bei der Einw. von 1 Mol Acetylendimagnesiumbromid auf 2 Mol Acetophenon erhält man die höher- und die niedrigerschmelzende Form des β.ε-Dioxy-β.ε-diphenyl-γ-hexins (DUPONT, *C. r.* **150**, 1122; *A. ch.* [8] **30**, 509; vgl. a. JOZITSCH, Ж. **38**, 658). Acetophenon liefert beim Erwärmen mit Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Atophan) (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 292); unter den gleichen Bedingungen entsteht mit 1-Methyl-isatin neben anderen Produkten die Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ (s. bei 1-Methyl-isatin; Syst. No. 3206), mit 5-Brom-1-methyl-isatin die Verbindung $C_{25}H_{20}O_3NBr$ (s. bei 5-Brom-1-methyl-isatin; Syst. No. 3206) (BORSCHE, JACOBS, *B.* 47, 362).

Analytisches.

Nachweis von Acetophenon mit einer Lösung von Phenylhydrazin in schwefliger Säure: BÖESEKEN, *C.* **1910** II, 1836. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 104° (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 462), bei 105° (REDDELIEN, *B.* **46**, 2717; SENDERENS, *C. r.* **150**, 1336; *Bl.* [4] 7, 653); das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 184° (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, **643**), 184—185° (DAKIN, *Am.* **44**, 48).

Additionelle Verbindungen des Acetophenons.

$C_8H_8O + AlCl_3$ *(S. 277)*. Vgl. hierzu auch MENSCHUTKIN, Ж. **42**, 1298; *C.* **1910** II, 154. — $C_8H_8O + AlBr_3$ *(S. 277)*. Vgl. hierzu auch M. — $4C_8H_8O + ThCl_4$. Sehr hygroskopische Nadeln (JANTSCH, URBACH, *Helv.* **2**, 494). — $2C_8H_8O + SnCl_4$. Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: ca. 131—133° (PFEIFFER, *A.* **376**, 302). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol und Ligroin. Wird durch Feuchtigkeit sofort zersetzt. — $C_8H_8O + HNO_3$. Farbloses zersetzliches Öl. Erstarrt nicht bei —20° (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 236). — $C_8H_8O + SbCl_3$. Krystalle. F: 60,5° (M., Ж. **43**, 1785; *C.* **1912** I, 806). Bildet ein Eutektikum mit Acetophenon bei 1° und 32 Gew.-% $SbCl_3$, mit $SbCl_3$ bei 32° und 84 Gew.-% $SbCl_3$. — $C_8H_8O + SbBr_3$. Krystalle. F: 37,5° (M.). Bildet ein Eutektikum mit Acetophenon bei 1,5° und 49 Gew.-% $SbBr_3$, mit $SbBr_3$ bei 31° und 83 Gew.-% $SbBr_3$. — $2C_8H_8O + H_2SO_4$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 29° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2512). Thermische Analyse des Systems mit Acetophenon und konz. Schwefelsäure: K., C.

$C_8H_8O + CCl_3 \cdot CO_2H$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 157). F: 26,0°. Bildet je ein Eutektikum mit Acetophenon und Trichloressigsäure. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_8H_8O + C_6H_3O_7N_3$ *(S. 277)*. Wenig beständige hellgelbe Prismen. F: 53° (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 239).

Umwandlungsprodukte des Acetophenons, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{22}H_{26}O$ vom Schmelzpunkt 134—135°. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 411, 412). — *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{22}H_{26}O$ (?) vom Schmelzpunkt 171° (s. u.) und anderen Produkten bei der Einw. von Natriumamid und Propyljodid oder Isobutyljodid auf Acetophenon in Xylol (H., B.). — Tafeln (aus Äther). F: 134—135°.

Verbindung $C_{22}H_{26}O$ (?) vom Schmelzpunkt 171°. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther). F: 171° (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 411).

Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ („Photoacetophenin"). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon und Ammoniak in Alkohol (Paternò, Maselli, *R. A. L.* [5] **21** I, 237; *G.* **42** I, 67; P., *G.* **44** I, 239; P., Priv.-Mitt.). — Trikline Tafeln (aus Benzol); F: 227°; sublimiert ohne Zersetzung; schwer löslich in siedendem Wasser, kaltem Äther und kaltem Petroläther, löslich in Alkohol mit stark alkalischer Reaktion; löslich in Eisessig, Schwefelsäure und Salpetersäure (P., M.). — Einw. von salpetriger Säure s. u. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kaliumbichromat grün (P., M.). — Physiologische Wirkung: Lo Monaco, *C.* **1917** II, 68. — Silbersalz. Weiß, amorph (P., M.). — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). Verändert sich nicht bis 350° (P., M.). Schwer löslich in Wasser. — Nitrat. Krystallpulver (aus Wasser). F: 258° (Zers.) (P., M.). — $2C_{18}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbene Blättchen. Zersetzt sich bei 260° (P., M.). — Pikrat $C_{18}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 266—267° (P.).

Verbindung $C_{18}H_{17}ON_3 = C_{18}H_{17}N_2 \cdot NO$. *B.* Durch Einw. von KNO_2 auf die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ (s. o.) in essigsaurer alkoholischer Lösung (Paternò, Maselli, *R. A. L.* [5] **21** I, 242; *G.* **42** I, 73; P., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Benzol). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Acetophenon und Äthylamin in Alkohol (Paternò, *G.* **44** I, 240; Priv.-Mitt.). — Pikrat $C_{18}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 200—201°.

Verbindung $C_{24}H_{18}O$ *(S. 277).* Wird von Gastaldi (*G.* **50** I, 73) als 1-Methyl-3.5-diphenyl-2 (oder 4)-benzoyl-benzol $C_{26}H_{20}O$ aufgefaßt (vgl. a. Meerwein, *B.* **53**, 1832).

Verbindung $C_{11}H_{14}O_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei nacheinanderfolgender Umsetzung von Acetophenon mit Natriumamid und Chlorameisensäureäthylester in einem indifferenten Lösungsmittel (Haller, Bauer, *C. r.* **152**, 555; *A. ch.* [10] **1**, 287). — Riecht ähnlich wie Acetophenon. Kp_{11}: 128—129°. — Absorbiert leicht Brom unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzpunkt 78°. Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge Acetophenon.

Funktionelle Derivate des Acetophenons.

Acetophenon-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 278).* Gibt mit Propylmagnesiumbromid bei 80—90° β-Äthoxy-β-phenyl-pentan (Späth, *M.* **35**, 332).

Methylphenylketimid, Acetophenonimid $C_8H_9N = C_6H_5 \cdot C(CH_3):NH$. *B.* Beim Leiten von Acetophenon mit Ammoniak über ThO_2 bei 380—390° (Mignonac, *C. r.* **169**, 238). — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Liefert mit Wasser Acetophenon und NH_4Cl.

N.N'-Bis-[α-phenyl-äthyliden]-harnstoff, „Diacetophenonharnstoff" $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Harnstoff und Acetophenon bei 170° (Scholtz, *Ar.* **253**, 111, 113). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und Essigsäure; unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Beständig gegen siedende alkoholische Kalilauge und siedende Essigsäure. Wird durch siedende alkoholische Salzsäure sehr langsam gespalten. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen über Rotbraun in Grün übergeht.

Methylphenylketoxim, Acetophenonoxim $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$ *(S. 278).* *B.* Aus Zimtsäure bei 10-stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol oder, in geringer Menge, aus Zimtsäureäthylester beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (Posner, *A.* **389**, 120). — F: 58,5° (Senderens, *C. r.* **150**, 1336; *Bl.* [4] 7, 653), 58—59° (Kötz, Wunstorf, *J. pr.* [2] **88**, 524), 59° (korr.) (Derick, Bornmann, *Am. Soc.* **35**, 1287). Kp: 245° (Mailhe, Murat, *Bl.* [4] **9**, 465); Kp_{20}: 119°; $Kp_{[illegible]}$: 130° (K., W.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: Crymble, Stewart, Wright, Glendinning, *Soc.* **99**, 457. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 27°: 1,16×10⁻¹² (colorimetrisch bestimmt) (D., B.). Dampfdruck von Lösungen in Benzol: Innes, *Soc.* **113**, 432. — Verharzt beim Aufbewahren nach einiger Zeit unter Bildung von Acetophenon (K., W.; vgl. a. Angeli, Alessandri, *R. A. L.* [5] **22** I, 744). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen im Kohlensäure-Strom unter Bildung von Ammoniumcarbonat, Acetophenon und Benzoesäure (K., W.); die Zersetzung wird durch Kupferoxyd beschleunigt (An., Al.). Beim Erhitzen mit CuCl auf 190° erhält man geringe Mengen Acetophenon, NH_3, Stickstoff und Spuren nitroser Gase (An., Al.). Beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 250—270° erhält man Acetophenon, Di-α-phenäthyl-amin, geringe Mengen α-Phenäthylamin und sehr wenig Tri-α-phenäthylamin; über Kupfer entsteht hauptsächlich Acetophenon (Mailhe, Murat, *Bl.* [4] **9**, 465).

Acetophenonoxim-O-essigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des Acetophenonoxims mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Cohn, *P. C. H.* **55**, 737). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 97—99°. Leicht löslich in Sodalösung. — Das Natriumsalz schmeckt zuerst bitter, dann anhaltend stark süß.

Acetophenonhydrazon $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.C(CH_3):N\cdot NH_2$ *(S. 279)*. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenonazin mit wasserfreiem Hydrazin auf 125—130° (STAUDINGER, GAULE, *B.* 49, 1907). — Krystalle (aus Petroläther). F: 22° (ST., G.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator unter Bildung von Hydrazin und Acetophenonazin (ST., G.). Gibt mit Quecksilberoxyd in Petroläther Methylphenyldiazomethan (ST., G.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 180° entsteht Äthylbenzol (WOLFF, *A.* 394, 91).

Methylphenylketazin, Acetophenonazin $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 280)*. *B.* Entsteht aus Acetophenonhydrazon beim Aufbewahren im Exsiccator (STAUDINGER, GAULE, *B.* 49, 1907). — Krystallographisches: DRUGMAN, *Z. Kr.* 53, 266. — Beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin bildet sich Acetophenonhydrazon (ST., G.), beim Aufkochen mit Semicarbazid in wäßr. Alkohol entsteht Acetophenonsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* 32, 761).

[α-Phenyl-äthyliden]-azidoacetyl-hydrazin, Acetophenon-azidoacetylhydrazon $C_{10}H_{11}ON_5 = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus Azidoessigsäurehydrazid und Acetophenon bei gelindem Erwärmen (CURTIUS, BOCKMÜHL, *B.* 45, 1034). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

Acetophenonsemicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 281)*. *B.* Aus Acetophenonazin (KNÖPFER, *M.* 32, 761), Acetophenon-phenylhydrazon (K., *M.* 31, 104) oder Acetophenonanil (REDDELIEN, *B.* 46, 2717) und Semicarbazid in verd. Alkohol. — F: 198° (Zers.) (R.), 200—201° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 46, 417; *R. A. L.* [5] 22 I, 128), 203° (K., *M.* 31, 104). Krystallisiert aus Methanol in Prismen mit 1 Mol Methanol, das beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure entweicht (C., S.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol bei 70° 1-[α-Phenäthyl]-semicarbazid (RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 33). Addiert beim Überleiten von Chlorwasserstoff unter Gelbfärbung etwa 2 Mol HCl (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* 105, 2904). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 180° entsteht Äthylbenzol (WOLFF, *A.* 394, 91).

[α-Diazo-äthyl]-benzol, Methyl-phenyl-diazomethan $C_8H_8N_2 = C_6H_5\cdot C(N_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenonhydrazon durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Petroläther unter anfänglicher Kühlung (STAUDINGER, GAULE, *B.* 49, 1907). — Hellrote Krystalle (aus Petroläther bei —80°). Schmilzt bei ca. —10° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten unter Erwärmung und Entfärbung. Bei größeren Mengen kann Verpuffung eintreten. Ist in Petroläther-Lösung etwas beständiger. Zersetzt sich stürmisch in konz. CS_2-Lösung. Bei Zersetzung der unverdünnten Substanz oder ihrer Lösungen erhält man Stickstoff und Acetophenonazin. Ist sehr empfindlich gegen Säuren. Spaltet in Cumol-Lösung bei Zusatz von verd. Essigsäure den Stickstoff in wenigen Minuten quantitativ ab. Bei Einw. von Benzoesäure erhält man Acetophenonazin und Benzoesäure-α-phenäthylester.

Substitutionsprodukte des Acetophenons.

2-Chlor-acetophenon $C_8H_7OCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von 2-Chlor-benzoylessigsäureäthylester mit verd. Schwefelsäure (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* 37, 1260). — Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{738}: 227—228°. D_4^{25}: 1,1884. n_D^{25}: 1,685. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) 6-Chlor-3-nitro-acetophenon.

Oxim $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 103° (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* 37, 1260). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser.

4-Chlor-acetophenon $C_8H_7OCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 281)*. *B.* Entsteht bei allmählichem Erwärmen von 4-Chlor-benzoylessigsäure (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* 37, 1262). Aus Chlorbenzol und Acetanhydrid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Organic Syntheses 5 [1925], S. 19). — F: 20—21° (O. S.). Kp_{24}: 124—126° (O. S.). — Beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 130—140° erhält man 4-Chlor-benzoesäure und ein neutrales Gemisch, das bei der Destillation im Vakuum Methyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 1-Methyl-3.5-bis-[4-chlor-phenyl]-benzol und 1.3.5-Tris-[4-chlor-phenyl]-benzol liefert (GASTALDI, CHERCHI, *G.* 45 II, 271). — Nachweis mit einer Lösung von Phenylhydrazin in schwefliger Säure: BÖESEKEN, *C.* 1910 II, 1836.

ω-Chlor-acetophenon, Phenacylchlorid $C_8H_7OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 282)*. *B.* Aus Benzoylchlorid und Diazomethan in Äther (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* 107, 1492). Bei Einw. von 1 Mol Chlorharnstoff in wäßr. Lösung auf Acetophenon (BÉHAL, DETOEUF, *C. r.* 153, 1231). — Krystallographisches: AMINOFF, *C.* 1917 I, 1087. Blättchen (aus Petroläther). F: 58—59° (CL., N.), 59° (TUTIN, *Soc.* 97, 2500). Kp_{14}: 139—141° (CL., N.). D^{15}: 1,324 (A.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* Nr. 4 [1910], S. 70. — Liefert

beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° 2.5-Diphenyl-pyrazin, 2.6-Diphenyl-pyrazin und Diphenacylamin; erhitzt man ω-Chlor-acetophenon mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven und bewahrt das Reaktionsgemisch längere Zeit auf, so erhält man 2.5-Diphenyl-pyrazin, 2.6-Diphenyl-pyrazin und eine rote Base vom Schmelzpunkt 195°, deren Hydrochlorid in blauen Nadeln krystallisiert (T.). Gibt mit 1,5 Mol Benzaldehyd in alkoh. Natriumäthylat-Lösung α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd (WIDMAN, *B.* **49**, 478). Sättigt man eine Lösung von ω-Chlor-acetophenon und m-Nitro-benzaldehyd in Eisessig mit Chlorwasserstoff, so erhält man β.γ-Dichlor-α-oxo-α-phenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-propan (BODFORSS, *B.* **52**, 144). Liefert mit dem Natriumsalz des 3-Acetyl-cumarins in Alkohol das Lacton der 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1); reagiert analog mit anderen, ähnlich konstituierten Cumarinen (W., *B.* **51**, 533; vgl. a. W., *B.* **51**, 907, 1210). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin in Alkohol bei 55,6°: CLARKE, *Soc.* **97**, 427. — Verwendung als Gaskampfstoff: J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 367.

Semicarbazon $C_9H_{10}ON_3Cl = C_6H_5\cdot C(CH_2Cl):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 156° (KNÖPFER, *M.* **31**, 108). Schwer löslich in Alkohol. Einw. von Phenylhydrazin: K.

4.ω-Dichlor-acetophenon $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 282)*. Kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkoh. Natriumäthylat-Lösung zu α-Phenyl-β-[4-chlor-benzoyl]-äthylenoxyd (JÖRLANDER, *B.* **50**, 419).

ω.ω-Dichlor-acetophenon $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl_2$ *(S. 282)*. *B.* Eine als ω.ω-Dichlor-acetophenon angesehene Verbindung entsteht aus Trichlormethyl-phenyl-carbinol beim Erwärmen in CO_2-Atmosphäre auf 75° (KÖTZ, *J. pr.* [2] **90**, 304). — Bei Einw. von Semicarbazid in verd. Methanol entsteht im Laufe einiger Wochen das Disemicarbazon des Phenylglyoxals (?) (Syst. No. 672).

ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon $C_8H_5OCl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_3$ *(S. 283)*. Kp_{14}: 125° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 112). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: ST., K.

4-Brom-acetophenon $C_8H_7OBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 283)*. *B.* {Aus Brombenzol ... mit Acetylchlorid ... (SCHWEITZER, *B.* **24**, 550}; vgl. a. HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 267). Aus Brombenzol und Acetanhydrid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 17). — F: 54° (CAMBI, *R. A. L.* [5] **23** I, 815), 49—50,5° (O. S.). Kp_7: 117°; Kp_{15}: 129—130°; Kp_{736}: 255,5° (O. S.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Jod in saurer Lösung: DAWSON, ARK, *Soc.* **99**, 1745. Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure in der Kälte entsteht 4-Brom-3-nitro-acetophenon (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2235). Über eine aus 4-Brom-acetophenon, Nitroprussidnatrium und Natriumäthylat oder Natriummethylat in Methanol entstehende Verbindung s. bei 4-Brom-isonitrosoacetophenon (Syst. No. 672).

ω-Brom-acetophenon, Phenacylbromid $C_8H_7OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2Br$ *(S. 283)*. *B.* Aus Benzoylbromid und Diazomethan in Äther (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1492.) — Zur *Darst.* aus Acetophenon und Brom in Eisessig vgl. RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 77. — Krystallographisches: AMINOFF, *C.* **1917** I, 1087. F: 50° (R., R.), 51° (CL., N.). Kp_{18}: 135° (CL., N.). D^{15}: 1,709 (A.). — {Liefert durch Einw. von wäßr. Ammoniak unter Luftausschluß 2.5-Diphenyl-pyrazin-dihydrid und Diphenacylamin (GABRIEL, *B.* **41**, 1143)}; Diphenacylamin bildet sich erst sekundär durch Spaltung von 2.6-Diphenyl-pyrazin-dihydrid mit Salzsäure (G., *B.* **46**, 3860). Mit Natriumazid in gekühlter wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht ω-Azido-acetophenon (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 140). ω-Brom-acetophenon gibt mit 1,5 Mol Benzaldehyd in alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd (WIDMAN, *B.* **49**, 478); mit 1,3 Mol 4-Chlor-benzaldehyd entsteht α-[4-Chlor-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd; mit 0,5 Mol 4-Chlor-benzaldehyd erhält man ε-Oxo-γ.ε-di-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-α.β;γ.δ-dioxido-pentan (BODFORSS, *B.* **49**, 2798, 2800); Kondensationen mit weiteren Aldehyden: B. Wenn man ω-Brom-acetophenon mit Natrium-malonester umsetzt und das Reaktionsgemisch 10 Stdn. mit alkoh. Natronlauge im Autoklaven auf 160° erhitzt, so erhält man γ-Phenyl-γ-butyrolacton neben geringen Mengen von β-Benzoyl-propionsäure und einer Verbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2 \\ | \\ O\text{——}CO \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CO\cdot O \end{matrix}$$

(?) (Syst. No. 2768) (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **13**, 226). Die bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in kaltem Alkohol entstehende, als Tetraphenyltetracarbazon angesehene Verbindung (HESS, *A.* **232**, 235; CULMANN, *A.* **258**, 235) ist wahrscheinlich Benzolazostyrol $C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (BUSCH, Priv.-Mitt.; vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3279; BODFORSS, *B.* **52**, 1762); die von SCHOLTZ (*B.* **51**, 1652) mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol erhaltene, als Tetraphenyl-β-tetracarbazon bezeichnete Verbindung wird von Bo. (*B.* **52**, 1763) als 2.5 (oder 2.6)-Diphenyl-1.4-dianilino-1.4-dihydro-pyrazin (Syst. No. 3488) aufgefaßt. Geschwindigkeit der Reaktion von ω-Brom-acetophenon mit Pyridin in Alkohol bei 55,6°: CLARKE, *Soc.* **97**, 427.

Semicarbazon $C_9H_{10}ON_3Br = C_6H_5 \cdot C(CH_2Br):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 146° (Knöpfer, *M.* **31**, 107). Leicht löslich in Alkohol.

3.5-Dibrom-acetophenon $C_8H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 3.5-Dibrom-2-amino-acetophenon oder 3.5-Dibrom-4-amino-acetophenon in konz. Salpetersäure und erwärmt das erhaltene Reaktionsprodukt mit verd. Alkohol und Kupfersulfat auf dem Wasserbad (Fuchs, *M.* **36**, 122, 129). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 66° oder 68°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Kalilauge entsteht 3.5-Dibrom-benzoesäure.

4.ω-Dibrom-acetophenon $C_8H_6OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2Br$ *(S. 285)*. {Die Lösung von 4-Brom-acetophenon ... wird mit 1 Mol Brom behandelt (C., *Bl.* [3] **21**, 67}; vgl. a. Hale, Thorp, *Am. Soc.* **35**, 267; Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 20). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (O. S.).

ω.ω-Dibrom-acetophenon $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr_2$ *(S. 286)*. Kp_{23}: 175—176° (Evans, Parkinson, *Am. Soc.* **35**, 1771). — Gibt mit Natriumäthylat in Alkohol unter Kühlung ω.ω-Diäthoxy-acetophenon.

2.4.6-Tribrom-acetophenon $C_8H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 2.4.6-Tribrom-3-amino-acetophenon in konz. Salpetersäure und behandelt das Reaktionsgemisch mit alkoholhaltiger $CuSO_4$-Lösung (Fuchs, *M.* **36**, 136). — Lichtempfindliche Nadeln und Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 93,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu 2.4.6-Tribrom-phenylglyoxylsäure oxydiert.

4-Jod-acetophenon $C_8H_7OI = C_6H_4I \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 286)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Jod in saurer Lösung: Dawson, Ark, *Soc.* **99**, 1743.

2-Nitro-acetophenon $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 288)*. Bei der Reduktion mit 3 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol entsteht 2-Amino-acetophenon (Skita, W. A. Meyer, *B.* **45**, 3587). Geschwindigkeit der Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in verd. Alkohol zu 3-Methyl-anthranil und mit 3 Mol Wasserstoff zu 2-Amino-acetophenon: Nord, *B.* **52**, 1711, 1712.

3-Nitro-acetophenon $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 288)*. *B.* Aus 3-Nitrophenylacetylen durch Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure (Reich, Koehler, *B.* **46**, 3737). — *Darst.* {Durch Eintropfen eines Gemisches ... vgl. Elbs, Wogrinz, *Z. El. Ch.* **9**, 429}; Mayer, English, *A.* **417**, 82). — F: 81° (R., K.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Jod in saurer Lösung: Dawson, Ark, *Soc.* **99**, 1745.

4-Nitro-acetophenonoxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-acetophenon und Hydroxylamin in verd. Alkohol (Posner, *A.* **389**, 43). Aus 4-Nitro-zimtsäure bei 240-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (P., *A.* **389**, 42). — Hellgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 172—173°.

ω-Nitro-acetophenon, Benzoyl-nitromethan $C_8H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ *(S. 289)*. Nach K. H. Meyer, Wertheimer (*B.* **47**, 2380) isomerisiert sich ω-Nitro-acetophenon in organischen Lösungsmitteln im wesentlichen zur Enol-Form $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot NO_2$, nicht zur aci-Form $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:NO_2H$; Keto-Enol-Gleichgewichte in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: M., W. — Das Ammoniumsalz liefert in äther. Suspension mit Chlorwasserstoff in der Kälte ω-Chlor-ω-isonitroso-acetophenon (Syst. No. 1289) (Steinkopf, Jürgens, *J. pr.* [2] **84**, 712). Kuppelt mit 4-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd in Eisessig in Gegenwart von etwas Natriumacetat unter Bildung von ω-Nitro-ω-[4-nitro-benzolazo]-acetophenon (Syst. No. 2068) (M., W., *B.* **47**, 2383).

6-Chlor-3-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Chlor-acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (Thorp, Brunskill, *Am. Soc.* **37**, 1261). — Prismen (aus Alkohol). F: 62°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Äther, leicht in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure.

4-Brom-3-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-acetophenon beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2235). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 116,5° (B., St., M.-S.). — Beim Schmelzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid bei 200° entsteht neben harzigen Produkten 3-Nitro-4-oxy-acetophenon (B., *B.* **50**, 1354). Liefert mit Natrium-malonsäuredimethylester 2-Nitro-4-acetyl-phenylmalonsäuredimethylester (B., St., M.-S). Gibt beim Erhitzen mit Anilin und Natriumacetat 3-Nitro-4-anilino-acetophenon; reagiert analog mit Piperidin (B., St., M.-S.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 144—146° (B., St., M.-S., *B.* **49**, 2239).

ω-Brom-3-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$ *(S. 290)*. Beim Kochen mit 1 Mol $AgNO_3$ in Wasser entstehen 3-Nitro-phenylglyoxal und m-Nitro-benzoesäure (Evans, Witzemann, *Am. Soc.* **33**, 1773).

ω-Brom-ω-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot NO_2$ *(S. 290)*. Wird durch Kaliumjodid quantitativ zu ω-Nitro-acetophenon reduziert (K. H. Meyer, Wertheimer, *B.* **47**, 2379).

2.4-Dinitro-acetophenon $C_8H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim (s. u.) beim Erwärmen mit 15%iger Salzsäure (Reich, Nicolaeva, *Helv.* **2**, 86; *Bl.* [4] **25**, 191). — Gelbliches Öl. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 165—166°.

Oxim $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 2.4-Dinitro-1-äthyl-benzol bei der Umsetzung mit je 1 Mol Amylnitrit und Natriumäthylat in Alkohol (Reich, Nicolaeva, *Helv.* **2**, 86; *Bl.* [4] **25**, 190). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 124°.

ω-Azido-acetophenon, Phenacylazid $C_8H_7ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Natriumazid bei 16-stdg. Schütteln in verd. Alkohol unter Kühlung (Forster, Müller, *Soc.* **97**, 140). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 17°. — Zersetzt sich im Laufe einiger Wochen auch unter Ausschluß von Licht. Läßt sich selbst unter 0,1 mm Druck nicht destillieren. Reduziert kalte ammoniakalische Silberlösung. Bei Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung entweichen $^2/_3$ des Stickstoffs. Reagiert mit konz. Schwefelsäure mit explosionsartiger Heftigkeit. Bei Einw. von verd. Schwefelsäure erhält man Benzoesäure, während $^2/_3$ des Stickstoffs entweichen. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge entstehen Stickstoff, Ammoniak und Benzoesäure. Beim Schütteln der Lösung in Äther mit Kalkmilch wird Benzoesäure gebildet. — Das p-Brom-phenylhydrazon schmilzt bei 114,5°.

Oxim $C_8H_8ON_4 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot N_3):N\cdot OH$. Gelbliches Öl (Forster, Müller, *Soc.* **97**, 141).

Semicarbazon $C_9H_{10}ON_6 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot N_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127,5—128,5° (Forster, Müller, *Soc.* **97**, 141). — Wird durch konz. Schwefelsäure heftig zersetzt.

2. ***1²-Oxo-1-äthyl-benzol, Phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 292)*. *B.* Durch Kochen von $1^1.1^2$-Diäthoxy-1-äthyl-benzol mit verd. Schwefelsäure (Späth, *M.* **35**, 332; **36**, 6). Aus Styrylcarbamidsäuremethylester (S. 155) durch Behandlung mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure oder mit Oxalsäure (Weerman, *R.* **29**, 18; *A.* **401**, 7). Beim Erhitzen von [β-Phenyl-äthyliden]-diurethan mit 2%iger Schwefelsäure (Curtius, *J. pr.* [2] **94**, 329). Aus Phenyl-formyl-essigsäureäthylester beim Kochen mit 90%iger Essigsäure (Dieckmann, *B.* **50**, 1386). Beim Leiten von Phenylessigsäure und Ameisensäure über TiO_2 bei 300° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **154**, 563) oder über MnO bei 300—360° (Sa., M., *C. r.* **158**, 987). — *Darst.* Zur Darstellung aus α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure nach Erlenmeyer, Lipp (*A.* **219**, 182) vgl. Rassow, Burmeister, *J. pr.* [2] **84**, 474, 487; Späth, *M.* **33**, 1035.

S. 292, Z. 11 und 10 v. u. statt „mit Natronlauge (Erlenmeyer, Lipp, *A.* **219**, *182*) *oder Sodalösung* (Forrer, *B.* **17**, *982*)" *lies „mit 0,5 Mol Natriumcarbonat und Wasser* (Erlenmeyer, Lipp, *A.* **219**, *180*; Forrer, *B.* **17**, *982*), *neben α.β-Dioxy-hydrozimtsäure* (E., L.)".

Kp_{10}: 78°; Kp_{12}: 81—82° (Curtius, *J. pr.* [2] **94**, 329, 330); Kp_{14}: 86° (Rassow, Burmeister, *J. pr.* [2] **84**, 487); Kp_{13}: 88° (Stobbe, Lippold, *J. pr.* [2] **90**, 278); Kp_{20}: 90—92° (Weerman, *A.* **401**, 7). $D_4^{19,4}$: 1,0272 (Auwers, Eisenlohr, *J. pr.* [2] **82**, 123). n_α^{20}: 1,5220 (St., L.); $n_\alpha^{19,4}$: 1,5206; $n_D^{19,4}$: 1,5255; $n_\beta^{19,4}$: 1,5374; $n_\gamma^{19,4}$: 1,5478 (Au., Ei.). Lichtabsorption alkoh. Lösungen im Ultraviolett: St., L., *J. pr.* [2] **90**, 285. Gemische von Phenylacetaldehyd mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (Goldstein, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — Phenylacetaldehyd geht bei Abwesenheit von Katalysatoren im Dunkeln kontinuierlich in ein zähflüssiges Polymerisationsprodukt über; diese Reaktion kommt bei gelegentlicher Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilberlampe zum Stillstand, um in der darauffolgenden Dunkelperiode rascher zu verlaufen (Stobbe, Lippold, *J. pr.* [2] **90**, 285); im diffusen Tageslicht entsteht neben dem zähflüssigen Polymeren Triphenylparaldehyd (Syst. No. 2952) (St., L., *J. pr.* [2] **90**, 281 Anm., 292; vgl. Rassow, Burmeister, *J. pr.* [2] **84**, 488); die Polymerisation des Phenylacetaldehyds wird durch Wasser verzögert (St., L., *J. pr.* [2] **90**, 296). Durch 23%ige Schwefelsäure wird Phenylacetaldehyd zu Triphenylparaldehyd polymerisiert; Einw. von konz. Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Ameisensäure, Eisessig und alkoh. Pikrinsäure-Lösung: St., L., *J. pr.* [2] **90**, 283. Bei der Einw. von kalter 10%iger Kalilauge oder von Piperidin geht Phenylacetaldehyd in ein Dimeres (S. 155) über (St., L.,

J. pr. [2] **90**, 284). Phenylacetaldehyd gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol bei 5 Atm. Überdruck β-Phenyl-äthylalkohol (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3398), in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bei 1 Atm. Überdruck β-Phenyl-äthylalkohol und etwas Äthylbenzol (SK., *B.* **48**, 1494). Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von sehr verd. Kalilauge α-Phenyl-zimtaldehyd (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 281). Kondensiert man Phenylacetaldehyd mit Zimtaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol erst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur, so entsteht das Lacton der δ-Oxy-β.γ-diphenyl-n-valeriansäure; bei der analogen Umsetzung mit Benzalacetophenon erhält man nach Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser δ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure vom Schmelzpunkt 143—143,5° (MEE., *J. pr.* [2] **97**, 265, 271). Phenylacetaldehyd liefert bei der Einw. von KCN in verd. Alkohol α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-valeriansäure-nitril und eine amorphe Verbindung $C_{32}H_{30}O_3$ ($Kp_{<0,1}$: 260—268°) (SPÄTH, *M.* **33**, 1036). Gibt mit Acetanhydrid ohne Katalysator (SEMMLER, *B.* **42**, 589) oder in Gegenwart von Natriumacetat (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 100 Anm. 3) bei Siedetemperatur β-Acetoxy-styrol; in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure entsteht durch Einw. von 0,6 Mol Acetanhydrid bei Kühlung mit Wasser Bis-[α-acetoxy-β-phenyl-äthyl]-äther (s. u.), durch Einw. von überschüssigem Acetanhydrid Phenylacetaldehyd-diacetat (s. u.) (SPÄTH, *M.* **36**, 39; vgl. WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3293). Phenylacetaldehyd liefert mit Benzalacetessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol β.ζ-Dioxo-δ.ε-diphenyl-hexan-γ-carbonsäureäthylester (MEE., *J. pr.* [2] **97**, 279). Gibt mit Dimethylamin und Isopropylalkohol in alkoh. Salzsäure bei 130° Aceton und Dimethyl-β-phenäthyl-amin (BAYER & Co., D. R. P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802). Gibt mit Hydrazobenzol in absol. Alkohol [β-Phenyl-äthyliden]-bis-hydrazobenzol $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1958) (RASSOW, BURMEISTER, *J. pr.* [2] **84**, 254). — Wird in neutraler Lösung durch gärende Hefe zu β-Phenyl-äthylalkohol reduziert (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **62**, 480).

Verbindung $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO + 2Hg(OH)Cl$. *B.* Aus Äthyl-styryl-äther durch Schütteln mit wäßr. Mercuriacetat-Lösung bei 50° und nachfolgendes Eingießen in 10%ige NaCl-Lösung (MANCHOT, *A.* **417**, 104). — Schmilzt bei 120° teilweise, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen heftig. In Eisessig etwas leichter löslich als in anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Phenylacetaldehyd.

Dimerer Phenylacetaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$. Das Mol.-Gew. ist in Eisessig kryoskopisch bestimmt. — *B.* Aus Phenylacetaldehyd durch Einw. von kalter 10%iger Kalilauge oder von Piperidin (STOBBE, LIPPOLD, *J. pr.* [2] **90**, 284). — Farblos, amorph. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Beginnt bei 50° zu schmelzen und depolymerisiert sich bei 90—100°. Zeigt keine Aldehyd-Eigenschaften.

Bis-[α-acetoxy-β-phenyl-äthyl]-äther $C_{20}H_{22}O_5 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2O$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd und 0,6 Mol Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Kühlung mit Wasser (SPÄTH, *M.* **36**, 39). Neben Phenylacetaldehyd-diacetat aus Phenylacetaldehyd und 1½ Mol Acetanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3293). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127°; schwer löslich in kaltem Alkohol (SP.). — Geht bei Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd-diacetat über (SP.). Liefert mit Hydroxylamin das Oxim, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Phenylacetaldehyds (SP.).

[β-Phenyl-äthyliden]-diacetat, Phenylacetaldehyd-diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd und überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* **36**, 41; vgl. WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3293). Durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf Bis-[α-acetoxy-β-phenyl-äthyl]-äther (SP., *M.* **36**, 39). — Rosenähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 147° (W., M.); Kp_{19}: 146—148° (SP.).

[β-Phenyl-äthyliden]-carbamidsäure bezw. Styryl-carbamidsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot NH\cdot CO_2H$. — $Ba(C_9H_8O_2N)_2$. *B.* Aus Zimtsäurechloramid durch Einw. von 0,3 n-$Ba(OH)_2$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (WEERMAN, *A.* **401**, 8). Läßt sich nicht umkrystallisieren. Wird schon durch sehr schwache Säuren zersetzt. Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid Phenylacetaldoxim.

[β-Phenyl-äthyliden]-carbamidsäure-methylester bezw. Styrylcarbamidsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 293)*. *B.* (Aus Zimtsäureamid . . . (WEERMAN, D. R. P. 213713; *C.* **1909** II, 1096); *A.* **401**, 6). — F: 122—123° (korr.). Kp_{14}: 181—182°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit verd. Schwefelsäure in Alkohol oder mit Oxalsäure Phenylacetaldehyd (W., *R.* **29**, 18; *A.* **401**, 7).

[β-Phenyl-äthyliden]-bis-carbamidsäureäthylester, [β-Phenyl-äthyliden]-diurethan $C_{14}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzylmalonsäurediazid beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Liefert mit heißer 2%iger Schwefelsäure Phenylacetaldehyd.

Phenylacetaldehyd-oxim, Phenylacetaldoxim $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 294)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von ω-Nitro-styrol mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (SONN, SCHELLENBERG, *B.* **50**, 1520). Zur Bildung durch Reduktion von ω-Nitro-styrol mit Zinkstaub und Essigsäure vgl. EMDE, *C.* **1910** II, 1477; *Apoth.-Ztg.* **26** [1911], 805. Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf das Bariumsalz der Styrylcarbamidsäure (WEERMAN, *A.* **401**, 9). — F: 93° (SPÄTH, *M.* **36**, 6), 97° (S., SCH.), 97—99° (DOLLFUS, *B.* **25**, 1917), 99—100° (W., *R.* **29**, 18; *A.* **401**, 7), 105° (E.).

4-Chlor-phenylacetaldehyd $C_8H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von 4-Chlor-1¹.1¹-diäthoxy-1-äthyl-benzol mit verd. Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* **36**, 11). — Kp_{10}: 104—106°.

Phenyl-dichloracetaldehyd-hydrochlorid, α.β.β-Trichlor-β-phenyl-äthylalkohol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot OH$ *(S. 294)*. *B.* Zur Bildung aus Chloral und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* **36**, 1517. — Kp_{85}: 180°.

2-Jod-phenylacetaldehyd $C_8H_7OI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2-Jod-styrylcarbamidsäuremethylester (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 212). — Angenehm blumenartig riechende Nadeln (aus verd. Methanol). F: 35—36°. Mit Wasserdampf flüchtig.

2-Jod-phenylacetaldehyd-dimethylacetal $C_{10}H_{13}O_2I = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Jod-phenylacetaldehyd und 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 214). — Kp_{18}: 144°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 260° das Tetramethylacetal des Diphenyl-diacetaldehyds-(2.2′) und etwas Phenylacetaldehyddimethylacetal (?).

{β-[2-Jod-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäuremethylester bezw. 2-Jod-styrylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_2NI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-zimtsäureamid und Natriumhypochlorit-Lösung in siedendem Methanol (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 211). — Blättchen (aus verd. Methanol). Sintert von 100° an. F: 128—130°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-Jod-phenylacetaldehyd.

2-Nitro-phenylacetaldehyd $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Nitro-styryl-carbamidsäuremethylester (s. u.) durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf (WEERMAN, *A.* **401**, 10; vgl. *R.* **29**, 19). — Gelbliche Platten. F: 22—23°. Kp_3: 133—135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in CCl_4 und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Wird durch Eisenpulver und $NaHSO_3$-Lösung zu Indol reduziert. Gibt mit Alkalilauge eine rote Färbung.

{β-[2-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäure bezw. 2-Nitro-styrylcarbamidsäure $C_9H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CO_2H$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO_2H$. — $Ba(C_9H_7O_4N_2)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäurechloramid durch Einw. von 0,3 n-Barytwasser bei 60—70° (WEERMAN, *A.* **401**, 13). Orangerote Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe. Verharzt beim Erhitzen mit Wasser oder bei der Einw. von Säuren. Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid 2-Nitro-phenylacetaldoxim.

{β-[2-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäuremethylester bezw. 2-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 294)*. *B.* {Aus o-Nitro-zimtsäureamid .... (WEERMAN, D. R. P. 213713; *C.* **1909** II, 1096}; *A.* **401**, 10). — Liefert mit heißer verdünnter Schwefelsäure 2-Nitro-phenylacetaldehyd.

2-Nitro-phenylacetaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf das Bariumsalz der 2-Nitro-styrylcarbamidsäure (WEERMAN, *A.* **401**, 14). — Nadeln (aus Wasser). F: 110° (W., *R.* **29**, 19; *A.* **401**, 14). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol.

3-Nitro-phenylacetaldehyd $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 3-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester (S. 157) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (WEERMAN, *A.* **401**, 16). — Nadeln mit 1 H_2O (aus feuchtem Äther). F: 78—79°. Löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Benzol. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Verharzt bei der Einw. von Säuren. Gibt mit Alkalilaugen gelbe Färbungen.

{β-[3-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäure bezw. 3-Nitro-styrylcarbamidsäure $C_9H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CO_2H$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO_2H$. —

$Ba(C_9H_7O_4N_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-zimtsäurechloramid mit Barytwasser (WEERMAN, *A.* **401**, 17). Gelbe Blättchen. Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid 3-Nitro-phenylacetaldoxim.

{β-[3-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäuremethylester bezw. 3-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäureamid und Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol (WEERMAN, *A.* **401**, 15). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 140°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert mit verd. Schwefelsäure 3-Nitro-phenylacetaldehyd.

3-Nitro-phenylacetaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf das Bariumsalz der 3-Nitro-styrylcarbamidsäure (WEERMAN, *A.* **401**, 17). — Blättchen (aus Benzol). F: 105—106°. Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

4-Nitro-phenylacetaldehyd $C_8H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 294)*. *B.* Aus 4-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester (s. u.) und verd. Schwefelsäure (WEERMAN, *A.* **401**, 19). — Gibt mit Alkalilauge eine tiefrote Färbung.

{β-[4-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäure bezw. 4-Nitro-styrylcarbamidsäure $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2H$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2H$. — $Ba(C_9H_7O_4N_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-zimtsäurechloramid mit Barytwasser (WEERMAN, *A.* **401**, 20). Gelbe Nadeln. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid 4-Nitro-phenylacetaldoxim.

{β-[4-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäuremethylester bezw. 4-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäureamid und Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol (WEERMAN, *A.* **401**, 18). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert mit verd. Schwefelsäure 4-Nitro-phenylacetaldehyd.

4-Nitro-phenylacetaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf das Bariumsalz der 4-Nitro-styrylcarbamidsäure (WEERMAN, *A.* **401**, 20). — Nadeln (aus Äther). F: 155°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3. ***1¹-Oxo-1.2-dimethyl-benzol, 2-Methyl-benzaldehyd, o-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 295)*. *B.* Zur Bildung durch Umsetzung von o-Tolylmagnesiumbromid mit Ameisensäureäthylester bei —50° (GATTERMANN, MAFFEZOLI, *B.* **36**, 4152) oder mit Äthoxymethylenanilin (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275) vgl. GATTERMANN, *A.* **393**, 218. Aus der Verbindung von o-Xylylbromid mit Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. V, S. 180) beim Kochen mit Wasser (SOMMELET, *C. r.* **157**, 853; vgl. Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{747}: 195°; D_4^{19}: 1,0386; n_α^{19}: 1,5423; n_D^{19}: 1,549; n_β^{19}: 1,5650; n_γ^{19}: 1,5798 (v. AUWERS, *A.* **408**, 236). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand: PURVIS, *Soc.* **105**, 2488; in alkoh. Lösung: WALJASCHKO, Ж. **42**, 1003; *C.* **1910** II, 1752; P., *Soc.* **105**, 2487. Gemische von o-Toluylaldehyd mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Essigester, Alkohol und Wasser α.α'-Di-o-tolyl-äthylenglykol und geringe Mengen o-Xylol und o-Tolylcarbinol (LAW, *Soc.* **99**, 1116). Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure entwickelt von 140° ab CO (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 775).

4. ***1¹-Oxo-1.3-dimethyl-benzol, 3-Methyl-benzaldehyd, m-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 296)*. *B.* Aus der Verbindung von m-Xylylbromid mit Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. V, S. 183) durch Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol (SOMMELET, *C. r.* **157**, 853; Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{745}: 195° (v. AUWERS, *A.* **408**, 237); Kp_{17}: 93—94° (Fabr. de L.). $D_4^{21,4}$: 1,0189 (v. AU.). $n_\alpha^{21,4}$: 1,5344; $n_D^{21,4}$: 1,541; $n_\beta^{21,4}$: 1,5568; $n_\gamma^{21,4}$: 1,5717 (v. AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand: PURVIS, *Soc.* **105**, 2488; in alkoh. Lösung: WALJASCHKO, Ж. **42**, 1004; *C.* **1910** II, 1752; P., *Soc.* **105**, 2487. Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — Elektrolytische Reduktion in neutraler Lösung: LAW, *Soc.* **99**, 1117. Die grünlich-orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure entwickelt von ca. 160° ab etwas CO (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 776).

m-Toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 296)*. F: 223—224° (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197).

4.6-Dichlor-3-methyl-benzaldehyd, 4.6-Dichlor-m-toluylaldehyd $C_8H_6OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$. Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Anilin auf 100° entsteht ein nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 233037; *C.* **1911** I, 1094; *Frdl.* **10**, 234).

2-Jod-3-methyl-benzaldehyd, 2-Jod-m-toluylaldehyd $C_8H_7OI = CH_3\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Amino-3-methyl-benzaldoxim durch Diazotieren und Behandeln mit Kaliumjodid (F. Mayer, *B.* **47**, 409). — Sehr unangenehm riechende Krystalle (aus Methanol). F: 55—56°. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin, Erhitzen des Anils mit Kupferpulver auf 160° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure 6.6'-Dimethyl-diphenyl-dialdehyd-(2.2').

6-Jod-3-methyl-benzaldehyd, 6-Jod-m-toluylaldehyd $C_8H_7OI = CH_3\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. F. Mayer, *B.* **47**, 408. — *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-benzaldoxim durch Diazotieren und Behandeln mit Kaliumjodid (M., *B.* **45**, 1111). — Nadeln (aus Methanol). F: 83—84°.

2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd, 2-Nitro-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 296)* als 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd beschriebenen Verbindung von Gilliard, Monnet & Cartier (D. R. P. 113604) zu; der 2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd des *Hptw.* ist als 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd erkannt worden (F. Mayer, *B.* **47**, 406). — 2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd (F: 64°) gibt mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure (M., *B.* **47**, 407). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 131° (M.).

4-Nitro-3-methyl-benzaldehyd, 4-Nitro-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von 4-Nitro-m-xylol mit CrO_3 und konz. Schwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid bei 5—10° und Verseifung des entstandenen Diacetats (s. u.) mit Salzsäure (Suida, *M.* **33**, 1281). — Fast farblose Krystalle (aus Wasser). F: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und Aceton. — Gibt mit Chromsäure 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 108°.

4-Nitro-3-methyl-benzaldehyddiacetat $C_{12}H_{13}O_6N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—82° (Suida, *M.* **33**, 1283).

6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd, 6-Nitro-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 296)* als 2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd beschriebenen Verbindung zu; der 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd von Gilliard, Monnet & Cartier (D. R. P. 113604) ist als 2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd (s. o.) erkannt worden; die Stellung der Nitrogruppe im 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd von Reissert, Scherk (*B.* **31**, 391) ist ungewiß (F. Mayer, *B.* **47**, 406). — 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd (F: 44°) gibt bei der Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure (M., *B.* **47**, 407).

5. ***1¹-Oxo-1.4-dimethyl-benzol, 4-Methyl-benzaldehyd, p-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 297)*. *B.* Zur Bildung durch elektrolytische Oxydation von p-Xylol (Law, Perkin, *C.* **1905** I, 359; *Soc.* **91**, 263) vgl. Fichter, Stocker, *B.* **47**, 2018; F., Grisard, *Helv.* **4**, 935; F., Rinderspacher, *Helv.* **9**, 1097. Aus der Verbindung von p-Xylylbromid mit Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. V, S. 187) durch Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol (Sommelet, *C. r.* **157**, 853; Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — *Darst.* Man läßt CO bei 40° und 50 Atm. Druck auf ein Gemisch von 100 l Toluol und 45 kg $AlCl_3$ einwirken (Boehringer & Söhne, D. R. P. 281212; *C.* **1915** I, 178; *Frdl.* **12**, 169). — Kp_{20}: 98—100° (Fabr. de Laire). $D_4^{20,4}$: 1,0261; $D_4^{44,4}$: 1,0194; $n_\alpha^{11,9}$: 1,5437; $n_D^{11,9}$: 1,5503; $n_\beta^{11,9}$: 1,5676; $n_\gamma^{11,9}$: 1,5837; $n_\alpha^{44,4}$: 1,5402; $n_D^{44,4}$: 1,547; $n_\beta^{44,4}$: 1,5641; $n_\gamma^{44,4}$: 1,5800 (v. Auwers, *B.* **45**, 2779; *A.* **408**, 237). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand: Purvis, *Soc.* **105**, 2489; in alkoh. Lösung: Waljaschko, Ж. **42**, 1004; *C.* **1910** II, 1752; P., *Soc.* **105**, 2487. Gemische von p-Toluylaldehyd mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (Goldstein, *C.* **1910** I, 2057; II, 65).

p-Toluylaldehyd liefert bei der Belichtung einer Lösung in 2.7-Dimethyl-octan geringe Mengen Hydrotoluoin (?), bei der Belichtung einer Lösung in Trimethyläthylen eine Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overline{CH\cdot CH(CH_3)\cdot C}(CH_3)_2$ (Brücke —O— zwischen CH und C) oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overline{CH\cdot C(CH_3)_2}\cdot CH\cdot CH_3$ (Brücke —O— zwischen CH und CH) (Syst. No. 2366) und geringe Mengen Hydrotoluoin (Paternò, *G.* **44** I, 153). Liefert bei Belichtung in Gegenwart von Jod p-Toluylsäure, p-Toluylsäure-[4-methyl-benzylester] und geringe Mengen eines polymeren p-Toluylaldehyds (S. 159) (Mascarelli, Russi, *R. A. L.* [5] **19** II, 241; *G.* **42** I, 94). Zerfällt beim Erhitzen mit Palladiummohr auf 300° in Toluol und Kohlenoxyd (Kusnezow, Ж. **45**, 567; *C.* **1913** II, 1377). Kohlenoxyd entsteht auch beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit konz. Schwefelsäure auf 140—230° (Bistrzycki, Fellmann, *B.* **43**, 775). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: Staudinger, Kon, *A.* **384**, 89. Durch

Kondensation von p-Toluylaldehyd mit N-Äthyl-N-m-tolyl-benzylamin-sulfonsäure-(4) und darauffolgende Oxydation entsteht ein Triphenylmethanfarbstoff, der Wolle gelblichgrün färbt (BAYER & Co., D. R. P. 269214; *C.* **1914** I, 437; *Frdl.* **11**, 231). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: ODDO, *G.* **43** II, 359; **45** I, 281. p-Toluylaldehyd gibt mit Äthylmagnesiumjodid in siedendem Petroläther Äthyl-p-tolyl-carbinol, p-Tolylcarbinol und eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ (?) (s. u.) (O., *G.* **41** I, 283). — Die Lösung von p-Toluylaldehyd in konz. Schwefelsäure ist orangebraun (BI., F., *B.* **43**, 775). — Das p-Brom-phenylhydrazon schmilzt bei 162° (Zers.) (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 192; *G.* **43** II, 539).

Polymerer p-Toluylaldehyd $(C_8H_8O)_x$. Zeigt in siedendem Alkohol das dreifache, in gefrierendem Benzol das vierfache Mol.-Gew. — *B.* In sehr geringer Menge bei der Belichtung von p-Toluylaldehyd in Gegenwart von Jod (MASCARELLI, RUSSI, *R. A. L.* [5] **19** II, 241; *G.* **42** I, 94). — Krystalle (aus Benzol). F: 215°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ (?). Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von p-Toluylaldehyd mit Äthylmagnesiumjodid in Petroläther (ODDO, *G.* **41** I, 283). — Krystalle (aus Ligroin). F: 130°. Sehr wenig löslich in Petroläther und Äther, leichter in Benzol und in heißem Ligroin. Unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

p-Toluylaldoxim-O-essigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluylaldoxim-Kalium und chloressigsaurem Kalium in heißem Wasser (COHN, *P. C. H.* **55**, 736). — Blätter (aus Benzol). F: 124°. — Das Natriumsalz schmeckt süß.

Benzal-[4-methyl-benzal]-hydrazin, p-Methyl-benzalazin $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 299)*. *B.* Aus Benzalhydrazin und p-Toluylaldehyd (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1060). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. — Liefert bei der pyrogenen Zersetzung 4-Methyl-stilben.

Bis-[4-methyl-benzal]-hydrazin, p-Toluylaldazin $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 299)*. F: 157° (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 541). — Die zu 4.4'-Dimethyl-stilben führende thermische Zersetzung beginnt bei 314° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1036).

p-Toluylaldehyd-[azidoacetylhydrazon], Azidoessigsäure-[4-methyl-benzalhydrazid] $C_{10}H_{11}ON_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus Aceton-[azidoacetylhydrazon] und p-Toluylaldehyd in Wasser (CURTIUS, BOCKMÜHL, *B.* **45**, 1034). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Äther, Benzol und warmem Alkohol.

p-Toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 299)*. F: 219—220° (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). Absorptionsspektrum in Alkohol, in alkoh. Natriumäthylat-Lösung und in konz. Schwefelsäure: HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1743. — $C_9H_{11}ON_3 + 1^1/_2HCl$. Gelb (H., H., *Soc.* **107**, 1746). Gibt an der Luft rasch HCl ab.

Isoamyloxyessigsäure-[4-methyl-benzalhydrazid], Isoamylätherglykolsäure-[4-methyl-benzalhydrazid] $C_{15}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylätherglykolsäurehydrazid und p-Toluylaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 180). — Hellgelbes Pulver. F: 77,5°.

6. ***1-Methyl-4-methylen-cyclohexadien-(1.5)-on-(3), 4-Methyl-o-benzochinon-methid-(1)*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C{<}^{CH\cdot CO}_{CH:CH}{>}C:CH_2$.

2.5.6-Tribrom-1-methyl-4-methylen-cyclohexadien-(1.5)-on-(3), 3.5.6-Tribrom-4-methyl-o-benzochinon-methid-(1) $C_8H_5OBr_3 = CH_3\cdot C{<}^{CBr\cdot CO}_{CBr:CBr}{>}C:CH_2$. Zur Konstitution vgl. indessen PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* **47**, 2965; **52**, 1394. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Behandlung des Tribromdimethylchinitrols aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (Ergw. Bd. VI, S. 245) mit Eisessig oder mit wasserhaltigem Äther (ZINCKE, BREITWIESER, *B.* **44**, 181 Anm., 182). — Gelbe Blättchen (aus Acetanhydrid). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Sehr wenig löslich. — Sehr reaktionsträge.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-propyl-benzol, Propionylbenzol, Äthylphenylketon, α-Oxo-α-phenyl-propan, Propiophenon*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 300)*. *B.* (Bei der Destillation von salzsaurem Ephedrin .... (E. SCHMIDT, *Ar.* **247**, 148); **252**, 100). Aus Benzoylaceton durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung oder von Methyljodid und Natriumäthylat (v. AUWERS, *B.* **45**, 996). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von

Methyljodid auf das Dinatriumderivat des β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-propans (BAUER, C. r. 158, 1682). Bei der Einw. von überschüssigem Benzaldehyd auf Äthylmagnesiumjodid, neben anderen Verbindungen (MARSHALL, Soc. 107, 518). Aus Benzoesäure und Propionsäure beim Leiten über ThO_2, CdO, $CaCO_3$, MnO oder Fe_2O_3 bei 400—500° (SENDERENS, C. r. 150, 111, 1336; Bl. [4] 7, 647; A. ch. [8] 28, 313; SABATIER, MURAT, C. r. 156, 1431; SA., MAILHE, C. r. 156, 1732; 158, 833; MAILHE, C. r. 157, 220). — F: 19—20° (KISHNER, Ж. 45, 953; C. 1913 II, 2129). Kp_{764}: 218° (K.); Kp_{746}: 215° (korr.) (SE.); Kp_{41}: 124° (v. AU., B. 45, 2771); Kp_3: 75° (B.). D_4^{15}: 1,0164 (K.); $D_4^{16,9}$: 1,0131 (v. AU.). $n_\alpha^{15,9}$: 1,5238; $n_D^{15,9}$: 1,5290; $n_\beta^{15,9}$: 1,5422; $n_\gamma^{15,9}$: 1,5540 (v. AU.); n_D: 1,5279 (K.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, G. 47 II, 234. Gemische von Propiophenon mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, C. 1910 I, 2057; II, 65).

Propiophenon liefert bei der Belichtung einer Lösung in Alkohol die beiden α.α'-Diäthyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykole (Ergw. Bd. VI, S. 496) (CIAMICIAN, SILBER, B. 47, 1809; R. A. L. [5] 23 I, 861). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 46, 1839), mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° (SABATIER, MAILHE, C. r. 158, 833) oder mit Ameisensäure in Gegenwart von Kupfer bei 300° (MAILHE, DE GODON, Bl. [4] 21, 62) Propylbenzol. Gibt mit Jod in alkal. Lösung Jodoform (E. SCHMIDT, Ar. 252, 96). Geschwindigkeit der Reaktion mit Jod in saurer Lösung: DAWSON, WHEATLEY, Soc. 97, 2052; D., ARK, Soc. 99, 1742. Liefert mit Ammoniak in Gegenwart von ThO_2 bei 380° bis 390° Propiophenonimid (MIGNONAC, C. r. 169, 239). {Gibt mit gelbem Schwefelammonium .... β-Phenyl-propionsäureamid und β-Phenyl-propionsäure (WILLGERODT, MERK, J. pr. [2] 80, 196)}; bei Anwendung von farblosem Schwefelammonium entsteht außerdem Propylbenzol (W., SCHOLTZ, J. pr. [2] 81, 387). Propiophenon liefert bei der Umsetzung mit Natriumamid in Benzol und Behandlung der Natriumverbindung mit Chlorameisensäureäthylester die Äthylkohlensäureester des α-Oxy-α-phenyl-α-propylens und des α-Oxy-α-phenyl-α-propylen-β-carbonsäureäthylesters (HALLER, BAUER, C. r. 152, 553). Liefert mit Harnstoff bei 170° Bis-[α-phenyl-propyliden]-harnstoff (S. 161) (SCHOLTZ, Ar. 253, 114). Beim Kochen von Propiophenon mit CS_2 und festem KOH entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):C{<}^{S}_{S}{>}C:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2769) (KELBER, SCHWARZ, B. 45, 146). Gibt mit Benzalanilin bei langem Aufbewahren in alkoh. Lösung β-Anilino-α-methyl-β-phenyl-propiophenon $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (MAYER, Bl. [4] 19, 427). Geschwindigkeit der Reaktion von Propiophenon mit Phenylhydrazin (kryoskopisch gemessen): ODDO, G. 43 II, 361; 45 I, 277.

Propiophenondimethylacetal $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus dem Dimethylacetal des Vinylphenylketons und Wasserstoff in Gegenwart von Natriummethylat und kolloidalem Palladium in Methanol (STRAUS, BERKOW, A. 401, 140). — Flüssigkeit von blütenartigem Geruch. Erstarrt in Eis-Kochsalz-Gemisch nicht. Kp: 206—208°; Kp_{18}: 92—93°. D_4^{15}: 0,9888. — Liefert mit verd. Schwefelsäure Propiophenon.

Äthylphenylketimid, Propiophenonimid $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Propiophenon und Ammoniak beim Leiten über ThO_2 bei 380—390° (MIGNONAC, C. r. 169, 239). Durch Umsetzung von Benzonitril mit Äthylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eisessig in Äther (MOUREU, MIGNONAC, A. ch. [9] 14, 330; vgl. C. r. 156, 1805). — Kp_{13}: 102°; Kp_6: 95°; D_4^{20}: 0,9902; n_D^{20}: 1,5476 (MOU., MI.). — Geht beim Erhitzen auf 115° im Wasserstoffstrom oder besser auf 180° unter vermindertem Druck in α-[α-Äthyl-benzalamino]-α-phenyl-α-propylen $C_6H_5\cdot C(C_2H_5):N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 1709) über (MOU., MI., C. r. 158, 1396; A. ch. [9] 14, 349). Entwickelt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid 1 Mol Äthan (MOU., MI., C. r. 158, 1399; A. ch. [9] 14, 354). — $C_9H_{11}N+HCl$ (MOU., MI., C. r. 156, 1805; A. ch. [9] 14, 332; MI., C. r. 169, 239). Schmilzt bei 145° (MAQUENNEscher Block) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Chloroform. Wird durch Wasser in Propiophenon und NH_4Cl gespalten.

Propiophenon-acetylimid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Propiophenonimid oder auf die aus Benzonitril und Äthylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, C. r. 170, 1354; A. ch. [9] 14, 341; vgl. C. r. 156, 1805). — Nadeln (aus Wasser). F: 126°. — Wird durch siedendes Wasser kaum angegriffen. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Kalilauge Propiophenon, Essigsäure und Ammoniak.

Propiophenon-butyrylimid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Butyrylchlorid auf die aus Benzonitril und Äthylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, C. r. 170, 1355; A. ch. [9] 14, 343). — Krystalle (aus Aceton). F: 85,5°. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure zu Propiophenon und Buttersäure hydrolysiert.

Propiophenon-isovalerylimid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf die aus Benzonitril und Äthylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **170**, 1355; *A. ch.* [9] **14**, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117°. — Wird durch Erwärmen mit verd. Salzsäure zu Propiophenon und Isovaleriansäure hydrolysiert.

Bis-[α-phenyl-propyliden]-harnstoff $C_{19}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot CO \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus gleichen Teilen Harnstoff und Propiophenon bei 170° (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 114). — Stäbchen (aus Alkohol). Erweicht von 170° ab unter langsamer Zersetzung, schmilzt bei 196—197°.

Äthylphenylketoxim, Propiophenonoxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot OH$ *(S. 301).* Kp_{18-19}: 145° (STRAUS, BERKOW, *A.* **401**, 141). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in Propionanilid über (E. SCHMIDT, *Ar.* **252**, 105). Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 270° hauptsächlich Propylbenzol und Propenylbenzol; α-Phenyl-propylamin und Bis-[α-phenyl-propyl]-amin entstehen nur in geringer Menge (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 465).

Äthylphenylketazin, Propiophenonazin $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln. F: 79—80° (KNÖPFER, *M.* **32**, 762). Löslich in Alkohol. — Setzt sich mit Semicarbazid in Eisessig teilweise zum Semicarbazon um.

Propiophenonsemicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 301).* F: 180° (KISHNER, Ж. **45**, 953; *C.* **1913** II, 2129), 179—180° (KNÖPFER, *M.* **32**, 762), 176° (REYNOLDS, *Am.* **44**, 329; v. AUWERS, *B.* **45**, 2770), 175—176° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 421), 173—175° (Zers.) (LEPIN, REICH, Ж. **47**, 157; *C.* **1916** I, 787).

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-keton, β-Chlor-propiophenon $C_9H_9OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ *(S. 302).* *B.* Aus β-Chlor-propionsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 845). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57—58°.

[Pentachloräthyl]-phenyl-keton, α.α.β.β.β-Pentachlor-propiophenon $C_9H_5OCl_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$. *B.* Man läßt 1 Mol Pentachlorpropionylchlorid auf Benzol in Gegenwart von 1 Mol $AlCl_3$ einwirken, bis 1 Mol HCl entwickelt worden ist (BÖESEKEN, *R.* **32**, 12). Aus Trichlorvinyl-phenyl-keton und Chlor im Sonnenlicht (B., DUJARDIN, *R.* **32**, 104). — Krystalle (aus Petroläther). F: 83°.

[Pentachloräthyl]-[4-chlor-phenyl]-keton, 4.α.α.β.β.β-Hexachlor-propiophenon $C_9H_4OCl_6 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus [Trichlorvinyl]-[4-chlor-phenyl]-keton und Chlor im Sonnenlicht (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 105). — Krystalle (aus Petroläther). F: 116°.

[α-Brom-äthyl]-phenyl-keton, α-Brom-propiophenon $C_9H_9OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ *(S. 302).* *B.* Zur Bildung aus Benzol und α-Brom-propionylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1557; v. AUWERS, *B.* **50**, 1177. — Kp_{16}: 136—137°; $D_4^{19,9}$: 1,4298; $n_\alpha^{19,4}$: 1,5662; $n_D^{19,4}$: 1,572; $n_\beta^{19,4}$: 1,5877; $n_\gamma^{19,4}$: 1,6020 (v. AU.). — Liefert mit 1 Mol p-Nitro-phenylhydrazinhydrochlorid in Alkohol bei 40° das p-Nitro-phenylhydrazon des α-Äthoxy-propiophenons, mit überschüssigem p-Nitro-phenylhydrazinhydrochlorid in siedendem Alkohol das Bis-p-nitro-phenylhydrazon des Acetylbenzoyls (v. AU.).

[α.β-Dibrom-äthyl]-phenyl-keton, α.β-Dibrom-propiophenon $C_9H_8OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ *(S. 302).* *B.* Aus Vinylphenylketon und Brom in CS_2 im Sonnenlicht (BEAUFOUR, *Bl.* [4] **13**, 356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (Quecksilberbad).

[β-Jod-äthyl]-phenyl-keton, β-Jod-propiophenon $C_9H_9OI = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus β-Jod-propionylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 846). — Prismen (aus Alkohol). F: 61°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-keton, o-Nitro-propiophenon $C_9H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ [1]. *B.* Durch Einw. von o-Nitro-benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des α-Methyl-acetessigsäureäthylesters und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 530; v. AUWERS, DUESBERG, *B.* **53**, 1208). — Gelbliches Öl. Kp_{25}: 175° (W.); Kp_{15}: 166—167°; Kp_{10-11}: 161° (v. AU., D.).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (v. AU., D., *B.* **53**, 1208).

2. ***1¹-Oxo-1-propyl-benzol, Methylbenzylketon, β-Oxo-α-phenyl-propan, Phenylaceton*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 303).* *B.* Durch Einw. von siedender verdünnter Schwefelsäure auf die höherschmelzende (TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.*

---

[1]) Die Konstitution der im *Hptw.* *(S. 302)* als o-Nitro-propiophenon beschriebenen Verbindung ist nicht bewiesen.

[8] **10**, 345; ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 854) und auf die niedrigerschmelzende Form des α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykols (Z., Z.). Aus α-Phenyl-acetessigsäureäthylester im Organismus des Hundes (HERMANNS, *H.* **85**, 234). Durch Umsetzung von α.α-Dimethyl-acetessigsäuremethylester mit Benzylmagnesiumchlorid und Verseifen des Reaktionsproduktes mit methylalkoholischer Kalilauge (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **9**, 723). Aus Phenylessigsäure und Essigsäure beim Leiten über ThO_2 bei 390—400° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 319; PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1124). — Kp_{755}: 216,5° (korr.) (SE.); Kp_{12}: 104° bis 106° (B., L.). D_4^0: 1,019 (SE.). Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure Propylbenzol (CLEMMENSEN, *B.* **46**, 1839). Gibt mit Jod in alkoh. Lösung Jodoform (E. SCHMIDT, *Ar.* **252**, 96). Geschwindigkeit der Reaktion mit Jod in saurer Lösung: DAWSON, ARK, *Soc.* **99**, 1745. Methylbenzylketon gibt mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak 2.6-Dioxo-4-methyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin (GUARESCHI, *G.* **48** II, 88; KON, THORPE, *Soc.* **115**, 704). Liefert mit Benzolsulfhydroxamsäure in alkal. Lösung u. a. Benzhydroxamsäure und N-Benzyl-N-acetyl-hydroxylamin (ANGELI, *R. A. L.* [5] **21** I, 623; **22** I, 851; vgl. auch BALBIANO, *R. A. L.* [5] **21** I, 391; **22** I, 576). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 83° (TRENKLER, *A.* **248**, 110; SEND.), 86—87° (ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 854).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 304)*. F: 197° bis 198° (BARBIER, LOCQUIN, *Bl.* [4] **9**, 723), 194—195° (ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 854), 194° (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 364), 188° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1124); zersetzt sich oberhalb 165°, rasch bei 180°, ohne zu schmelzen (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 319).

Chlormethyl-benzyl-keton, α'-Chlor-α-phenyl-aceton $C_9H_9OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenylacetylchlorid und Diazomethan in Äther (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1492). — Nadeln (aus Chloroform). F: 72—73°. Kp_{17}: 159—161°.

Methyl-[α-brom-benzyl]-keton, α-Brom-α-phenyl-aceton $C_9H_9OBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 304)*. *Darst.* durch Bromierung von Methylbenzylketon in Eisessig: EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 360.

Methyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton, 2.4-Dinitro-phenylaceton $C_9H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 304)*. Gibt mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat in Alkohol 6-Nitro-3-acetyl-indoxazen und 4-Nitro-salicylsäurenitril, mit Isoamylnitrit und HCl in Benzol α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton (BORSCHE, *A.* **390**, 20).

Oxim $C_9H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (BORSCHE, *A.* **390**, 25 Anm.).

Methyl-[2.6-dinitro-benzyl]-keton, 2.6-Dinitro-phenylaceton $C_9H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst α-[2.6-Dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester in konz. Schwefelsäure und setzt Wasser zu (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 179). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. — Liefert mit Ammoniumsulfid in heißem Alkohol 4-Nitro-1-oxy-2-methyl-indol. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 112°.

Methyl-[5-chlor-2.4-dinitro-benzyl]-keton, 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylaceton $C_9H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man übergießt α-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester mit konz. Schwefelsäure und setzt Wasser zu (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 98). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97—98°. — Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol bei schwachem Erwärmen 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylaceton-phenylhydrazon (F: 148—149°), beim Kochen das Phenylhydrazon des 6-Nitro-2-phenyl-5-acetonyl-benztriazols.

3. ***1³-Oxo-1-propyl-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-propan, β-Phenyl-propionaldehyd, Hydrozimtaldehyd*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 304)*. *B.* Durch Reduktion von Zimtaldehyd mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (SKITA, *B.* **48**, 1691)[1]). Man reduziert die Natriumverbindung des [γ-Nitro-propyl]-benzols mit $SnCl_2$ und Salzsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit 5%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 396). In geringer Menge durch Einw. von Hefe auf Benzylbrenztraubensäure (RÓNA, *Bio. Z.* **67**, 141). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 122—123° (R.).

Dimethylacetal $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 305)*. *B.* Aus Zimtaldehyddimethylacetal und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (STRAUS, BERKOW, *A.* **401**, 158). — Kp_{13-14}: 111—112°. D_4^{19}: 0,9883.

---

[1]) Vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 290, 309.

Oxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 305)*. *B.* Neben Hydrozimtaldehyd bei der Reduktion der Natriumverbindung des [γ-Nitro-propyl]-benzols mit $SnCl_2$ und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 396).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 305)*. *B.* Durch Reduktion von Zimtaldehydsemicarbazon mit Natriumamalgam in Alkohol bei 40—50° (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 29). — F: 128°.

4. ***a-Oxo-β-phenyl-propan, a-Phenyl-propionaldehyd, Hydratropaaldehyd*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ *(S. 305)*. *B.* {Aus Methyl-phenyl-äthylenoxyd ..... ST.)}, am besten durch Kochen mit Salzsäure (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 898). Aus 2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-dioxan $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C<\frac{O\cdot CH_2}{CH_2\cdot O}>C<\frac{CH_3}{C_6H_5}$ durch Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180° (STOERMER, *B.* **39**, 2299). Aus d-β-Methyl-β-phenyl-glycidsäure entsteht beim Kochen des Brucinsalzes mit Wasser oder beim Behandeln des Natriumsalzes mit Schwefelsäure inakt. Hydratropaaldehyd (WOOTTON, *Soc.* **97**, 409). — Kp_{23}: 112—114°; Kp_{14}: 91—92°; $D_4^{18,1}$: 1,0025; $n_\alpha^{17,9}$: 1,5131; $n_D^{17,9}$: 1,5176; $n_\beta^{17,9}$: 1,5289; $n_\gamma^{17,9}$: 1,5388 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2799). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70.

5. ***1-Isopropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C:C<\frac{CH:CH}{CH:CH}>CO$.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-1-isopropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_5OBr_5 = \frac{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\frac{CH:CBr}{CBr:CBr}>CO$ *(S. 306)* von ZINCKE (*A.* **349**, 75) ist wahrscheinlich 3.5-Dibrom-1-[β.β.β'-tribrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (ZINCKE, *A.* **388**, 296).

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-1-isopropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_4OBr_6 = \frac{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$ *(S. 306)* von ZINCKE, GRÜTERS (*A.* **343**, 91) ist wahrscheinlich 3.5-Dibrom-1-[β.β.β'.β'-tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (ZINCKE, *A.* **388**, 296).

6. ***1¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 2-Äthyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von o-Äthyl-benzylalkohol mit Chromschwefelsäure (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 74). Beim Kochen von o-Äthyl-benzylbromid mit Hexamethylentetramin in 60%igem Alkohol (M., E.). Durch Destillation eines Gemisches von ameisensaurem und o-äthyl-benzoesaurem Calcium unter vermindertem Druck (M., E.). — Kp_{753}: 210°. — Gibt beim Erhitzen mit o-nitro-phenylessigsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ eine Verbindung $C_9H_9O_2N$ (s. bei o-Nitro-phenylessigsäure, Syst. No. 941) (M., E., *A.* **417**, 79).

7. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 2-Acetyl-toluol, Methyl-o-tolyl-keton, 2-Methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 306)*. *B.* Aus o-Toluylsäure und Essigsäure beim Leiten über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 330; vgl. SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 185). — Riecht schwach citronenartig. Kp_{745}: 211° (korr.) (SE.); Kp_{17}: 92—93° (v. AUWERS, *A.* **408**, 242). D_4^0: 1,0262 (SE.); D_4^{19}: 1,0201 (v. AU.). $n_\alpha^{19,7}$: 1,5296; $n_D^{19,7}$: 1,535; $n_\beta^{19,7}$: 1,5489; $n_\gamma^{19,7}$: 1,5613 (v. AU.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 203° (v. AUWERS, *A.* **408**, 242), 192° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 330).

8. ***2²-Oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, o-Tolyl-acetaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation eines Gemisches von o-tolylessigsaurem und ameisensaurem Barium unter vermindertem Druck (KRONIK, *C.* **1910 II**, 1051). Durch Umsetzung von Äthoxyacetal mit o-Tolylmagnesiumjodid bei 145—150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* **36**, 7). — Flüssigkeit. Riecht in Verdünnung nach Jasmin. Kp_{742}: 219—221°; Kp_{90}: 142—143° (K.); Kp_{10}: 92° (SP.). D_4^{19}: 1,0241 (K.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin, sehr wenig in Wasser (K.).

Oxim $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln. F: 99—100° (KRONIK, *C.* **1910 II**, 1051), 102—103° (SPÄTH, *M.* **36**, 8). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin, sehr wenig in Wasser (K.).

Thiosemicarbazon $C_{10}H_{13}N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Blätter. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser (KRONIK, *C.* **1910 II**, 1051).

9. ***1¹-Oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, 3-Äthyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus m-Äthyl-benzylalkohol durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 88). — Kp_{763}: 212°.

10. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, 3-Acetyl-toluol, Methyl-m-tolyl-keton, 3-Methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 307)*. *B.* Durch Oxydation von Methyl-m-tolyl-carbinol mit Chromschwefelsäure (v. AUWERS, *A.* **408**, 243). Aus m-Toluylsäure und Essigsäure beim Leiten über ThO_2 bei 460° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 331; vgl. SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 185). — Kp_{745}: 221° (korr.) (SE.); Kp_{12}: 109° (v. AU.). D_4^0: 1,0165 (SE.); $D_4^{15,4}$: 1,0106 (v. AU.). $n_\alpha^{15,4}$: 1,5270; n_D^{15}: 1,533; $n_\beta^{15,4}$: 1,5465; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5595 (v. AU.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 197—198° (v. AUWERS, *A.* **408**, 243), 188° unter teilweiser Zersetzung (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 331).

11. ***3²-Oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, m-Tolyl-acetaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus [β-m-Tolyl-äthyliden]-diurethan (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 337). Durch Umsetzen von Äthoxyacetal mit m-Tolylmagnesiumjodid bei 150—160° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* **36**, 8). — Kp_{18}: 99—100° (C.); Kp_{10}: 94° (SP.).

[β-m-Tolyl-äthyliden]-diurethan $C_{15}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Methyl-benzylmalonsäurediazid beim Erwärmen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 336). — Dickes rotgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure m-Tolyl-acetaldehyd.

12. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, 4-Äthyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 307)*. *B.* Aus p-Äthyl-benzylchlorid[1]) und Hexamethylentetramin in siedendem verd. Alkohol (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{22}: 112—114°.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(vgl. S. 307)*. F: 206—207° (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197).

13. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, 4-Acetyl-toluol, Methyl-p-tolyl-keton, 4-Methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 307)*. *B.* Bei der Oxydation von Curcumon (S. 178) und von Curcumasäure (β-p-Tolyl-buttersäure) (RUPE, *B.* **40**, 4909; R., STEINBACH, *B.* **43**, 3465, 3469; vgl. R., WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 656, 665) sowie von γ-p-Tolyl-n-valeriansäure (R., ST., *B.* **44**, 587) mit Kaliumpermanganat. Aus p-Toluylsäure und Essigsäure beim Leiten über ThO_2 bei 460° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 331; vgl. SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 185). — Zur Darstellung aus Toluol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. GASTALDI, CHERCHI, *G.* **45** II, 274 Anm. — Riecht fenchelartig. Kp_{745}: 224,5° (korr.) (SE.); Kp_{11}: 112,5° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2780). D_4^0: 1,0150 (SE.); $D_4^{17,6}$: 1,0058 (v. AU.). $n_\alpha^{17,4}$: 1,5298; $n_D^{17,4}$: 1,5353; $n_\beta^{17,4}$: 1,5502; $n_\gamma^{17,4}$: 1,5637 (v. AU.). Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — {Liefert beim Erhitzen .... mit farblosem Schwefelammonium .... 2.4-Di-p-tolyl-thiophen (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 189; W., HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 74}; W., SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 385), sowie 1-Methyl-4-äthyl-benzol (W., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 130—140° Methyl-p-tolyl-carbinol, 1-Methyl-3.5-di-p-tolyl-benzol und p-Toluylsäure (GA., CH., *G.* **45** II, 274). Gibt beim Erwärmen mit CS_2 und KOH [β.β-Dimercapto-vinyl]-p-tolyl-keton (Syst. No. 673) (KELBER, SCHWARZ, *B.* **44**, 1694).

Methyl-p-tolyl-ketazin $C_{18}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* *(S. 309)* als Methyl-p-tolyl-keton-hydrazon beschriebenen Verbindung zu (DARAPSKY bei CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 114 Anm. 3). — *B.* Aus 2 Mol Methyl-p-tolyl-keton und 1 Mol Hydrazinhydrat in Gegenwart von Alkohol bei 140° (C., K.). — F: 136°.

Methyl-p-tolyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 309)*. F: 204—205° bei sehr langsamem Erhitzen (RUPE, STEINBACH, *B.* **43**, 3465), 200° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 331).

---

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von BLANC (*Bl.* [4] **33**, 317) und von v. BRAUN, ENGEL (*A.* **436**, 305) beschrieben.

Methyl-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-keton, 2-Chlor-4-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Chlor-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2239). — Kp_{17}: 127°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Chlorterephthalsäure. Liefert mit Salpeterschwefelsäure 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon.

Semicarbazon $C_{10}H_{12}ON_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 192—194° (B., St., M.-S., *B.* 49, 2239).

Chlormethyl-p-tolyl-keton, ω-Chlor-4-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 309)*. Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei —10° zwei stereoisomere 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-di-p-tolyl-tetrahydrofurane (Syst. No. 2677) (ALMSTRÖM, *B.* 47, 849). Gibt mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat α-Phenyl-β-p-toluyl-äthylenoxyd (JÖRLANDER, *B.* 50, 418).

Brommethyl-p-tolyl-keton, ω-Brom-4-methyl-acetophenon $C_9H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$ *(S. 309)*. Gibt mit Natriumäthylat-Lösung bei —10° 2 stereoisomere 5-Brom-3.4-oxido-2.4-di-p-tolyl-tetrahydrofurane (Syst. No. 2677) (ALMSTRÖM, *B.* 47, 850).

Jodmethyl-p-tolyl-keton, ω-Jod-4-methyl-acetophenon $C_9H_9OI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2I$ *(S. 310)*. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und NaI in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 456). — Scharf riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 42—43° (korr.).

Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 2-Nitro-4-methyl-acetophenon $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-methyl-benzoylessigsäure mit Wasser (DUFF, *Soc.* 105, 2185). — Gelbes Öl. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronkalk 6.6'-Dimethyl-indigo.

Methyl-[6-chlor-3-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon $C_9H_8O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-4-methyl-acetophenon und Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure bei 0° (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2240). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. — Liefert mit Natrium-malonester 4-Nitro-5-methyl-2-acetyl-phenylmalonsäurediäthylester. Gibt beim Kochen mit Anilin und Natriumacetat 5-Nitro-2-anilino-4-methyl-acetophenon; reagiert analog mit Piperidin. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 127—129°.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_3N_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 215—217° (B., St., M.-S., *B.* 49, 2241). 1 g löst sich in ca. 200 cm³ siedendem absolutem Alkohol.

14. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, p-Tolyl-acetaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$ *(S. 310)*. *B.* Durch Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure auf p-Tolyläthylenglykoldiäthyläther (SPÄTH, *B.* 47, 767; *M.* 36, 9). — Kp_{10}: 96°.

p-Tolyl-dichloracetaldehyd-hydrochlorid (?) $C_9H_9OCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot OH$ (?). *B.* Bei der Einw. von Chloral auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1518). — Öl.

15. ***1¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHO$ *(S. 310)*. *B.* Durch Einw. von eiskalter konzentrierter Schwefelsäure auf 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (AUWERS, MÜLLER, *B.* 44, 1608). — Durch Kondensation mit N-Äthyl-N-m-tolyl-benzylamin-sulfonsäure-(4) und darauffolgende Oxydation entsteht ein Triphenylmethanfarbstoff, der Wolle gelblichgrün färbt (BAYER & Co., D. R. P. 269214; *C.* 1914 I, 437; *Frdl.* 11, 231).

Oxime $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 310)*.

S. 311, Z. 2 v. o. hinter „Aluminiumchlorid" füge zu „erhält man das Rohoxim; dieses liefert bei der Behandlung mit HCl in absolut-ätherischer Lösung die syn-Form".

Azin $C_{18}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ *(S. 311)*. Gibt beim Erhitzen auf 260—310° Pseudocumol, 2.4-Dimethyl-benzonitril und sehr wenig 2.4.2'.4'-Tetramethylstilben (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 483).

5-Chlor-2.4-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot CHO$. *B.* Man reduziert 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzaldehyd mit $NaHSO_3$ und $FeSO_4$ in Sodalösung zum Aminoderivat und ersetzt NH_2 durch Cl nach SANDMEYER (AUWERS, *B.* 44, 793). — F: 53°.

Semicarbazon $C_{10}H_{12}ON_3Cl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 254° (AUWERS, *B.* 44, 793).

6-Chlor-2.4-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot CHO$. *B.* Aus 3-Chlor-1.5-dimethyl-2-[β-chlor-vinyl]-benzol bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (AUWERS, *B.* 44, 793, 808). — Flüssigkeit. Erstarrt in Eis-Kochsalz-Gemisch.

Oxim $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle (AUWERS, *B.* **44**, 808). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzonitril.

Semicarbazon $C_{10}H_{12}ON_3Cl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 219—220° (AUWERS, *B.* **44**, 793).

3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_8OCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf 3.5-Dichlor-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (AUWERS, *B.* **44**, 804) oder auf 3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzalchlorid (AU.). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 108—112°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzoesäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}ON_3Cl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 231—232° (AUWERS, *B.* **44**, 804).

16. ***2¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-benzaldehyd, p-Xylylaldehyd*** $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 311)*. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester in Äther bei —60° (GATTERMANN, *A.* **393**, 219). — Kp_{738}: 219—220°. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure 6-Nitro-2.5-dimethyl-benzaldehyd.

Oxime $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$.

a) β-Form, „syn-Form" $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 311)* [1]). Nadeln (aus Äther). F: 134—136° (GATTERMANN, *A.* **393**, 220).

b) α-Form, „anti-Form" $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 311)* [1]). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65° (GATTERMANN, *A.* **393**, 219).

4-Brom-2.5-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Brom-2.5-dimethyl-phenylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester in Äther bei tiefer Temperatur (GATTERMANN, *A.* **393**, 223). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 63,5°.

Oxim $C_9H_{10}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln. F: 113° (G., *A.* **393**, 224).

Azin $C_{18}H_{18}N_2Br_2 = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Grünliche Nadeln. F: 219° (G., *A.* **393**, 224).

6-Nitro-2.5-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-benzaldehyd und Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (GATTERMANN, *A.* **393**, 221). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 120°. — Gibt mit Aceton und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4.7.4'.7'-Tetramethylindigo.

Azin $C_{18}H_{18}O_4N_4 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln. F: 162° (G., *A.* **393**, 222). Schwer löslich in Alkohol.

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_3N_4 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (G., *A.* **393**, 222).

4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-butyl-benzol, Butyrylbenzol, Propylphenylketon, α-Oxo-α-phenyl-butan, Butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 313)*. *B.* Durch Leiten von Benzoesäure und Buttersäure über ThO_2 bei 430—460° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 112, 1337; *Bl.* [4] **7**, 653; *A. ch.* [8] **28**, 314), über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220) oder über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 833). — Krystalle. F: 11° (GRAZIANO, *G.* **45** II, 391), 8,5° (SE.). $Kp_{737,5}$: 231° (korr.) (GR.); Kp_{744}: 229° (korr.) (SE.); Kp_{16}: 116° (v. AUWERS, *A.* **415**, 160). D_4^0: 1,001 (SE.); D^{15}: 0,992 (GR.); $D_4^{15,25}$: 0,9899 (v. AU.). $n_\alpha^{15,2}$: 1,5158; n_D^{15}: 1,520; $n_\beta^{15,2}$: 1,5330; $n_\gamma^{15,2}$: 1,5440 (v. AU.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroläther (GR.). Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — Färbt sich namentlich im Licht allmählich gelb (GR., *G.* **45** II, 392). Wird von Salpetersäure (D: 1,38) zu Benzoesäure und Propionsäure oxydiert (GR., *G.* **45** II, 395). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° (SA., M., *C. r.* **158**, 833), mit Ameisensäure in Gegenwart von Nickel bei 300° (M., DE GODON, *Bl.* [4] **21**, 62) oder mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, *B.* **46**, 1839) Butylbenzol. Die bei der Umsetzung mit Natriumamid entstehende Natriumverbindung liefert mit Äthyljodid ω.ω-Diäthyl-acetophenon, mit Benzylchlorid ω-Äthyl-ω-benzyl-acetophenon und ω-Äthyl-ω.ω-dibenzyl-acetophenon (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1476), mit β-Jod-propionsäureäthylester γ-Benzoyl-n-capronsäureäthylester (H., B., *C. r.* **153**, 151), mit Chlorameisensäureäthylester die Äthylkohlensäureester des α-Oxy-α-phenyl-

[1]) Zur Konfiguration vgl. Anm. 1, S. 121.

α-butylens und des β-Oxy-α-äthyl-zimtsäureäthylesters (H., B., *C. r.* **152**, 554). Kryoskopische Messung der Geschwindigkeit der Reaktion von Butyrophenon mit Phenylhydrazin: ODDO, *G.* **45** I, 277. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine stark fluorescierende Lösung (GR., *G.* **45** II, 391).

Propylphenylketimid, Butyrophenonimid $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Benzonitril mit Propylmagnesiumbromid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Eisessig in Äther (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 333; vgl. *C. r.* **156**, 1805). — Kp_{10}: 108—108,5°; D_4^{18}: 0,9751. n_D^{18}: 1,5353. — Liefert beim Erhitzen bis auf 180° unter vermindertem Druck α-[α-Phenyl-butyliden-amino]-α-phenyl-α-butylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1709) (M., M., *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 357). — $C_{10}H_{13}N + HCl$ (M., M., *A. ch.* [9] **14**, 333).

Butyrophenon-acetylimid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die aus Benzonitril und Propylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 346). — Nadeln (aus Wasser). F: 115°.

[α-Phenyl-butyliden]-carbamidsäureäthylester, Butyrophenon-carbäthoxyimid $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die aus Benzonitril und Propylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 347). — Kp_{25}: 190—192°.

Propylphenylketoxim, Butyrophenonoxim $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 313)*. F: 49° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466; GRAZIANO, *G.* **45** II, 393), 48° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1337; *Bl.* [4] **7**, 653; *A. ch.* [8] **28**, 315). Kp: 248° (unter teilweiser Zers.) (M., M.). — Lagert sich bei der Einw. von PCl_5 in Äther in Butyranilid um (GR.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel neben beträchtlichen Mengen eines Gemisches von α-Phenyl-butan und α-Phenyl-α-butylen nur wenig α-Phenyl-butylamin und Bis-[α-phenyl-butyl]-amin (M., M.).

Butyrophenonsemicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 314)*. F: 188—189° (STADNIKOW, Ж. **46**, 462; *C.* **1914** II, 1263).

[γ-Brom-propyl]-phenyl-keton, γ-Brom-butyrophenon $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ *(S. 314)*. *B.* {Aus Benzoylcyclopropan .... (PERKIN, *Soc.* **47**, 844)}; KISHNER (Ж. **43**, 1164, 1168; *C.* **1912** I, 1458) erhielt aus verschieden dargestellten Ausgangsmaterialien Präparate mit verschiedenen Eigenschaften: Nadeln (aus Petroläther), F: 30,5° [Ausgangsmaterial aus 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)] und Tafeln (aus Petroläther), F: 35° [Ausgangsmaterial aus Cyclopropancarbonsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$]. — Durch Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht Benzoylcyclopropan (K.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Hydrazin oder Semicarbazid (WIDMAN, *A.* **400**, 130).

2. ***1²-Oxo-1-butyl-benzol, Äthylbenzylketon, β-Oxo-α-phenyl-butan*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 314)*. *B.* Aus Phenylessigsäure und Propionsäure beim Leiten über ThO_2 oder ZrO_2 bei 400—430° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 320) oder über FeO oder Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220). — Kp_{755}: 230° (korr.); D_4^0: 1,002 (S.). — Bildet entgegen den Angaben von POPOW (Ж. **4**, 216; *B.* **5**, 501) mit $NaHSO_3$ eine krystallisierte Verbindung (GUARESCHI, *G.* **48** II, 92). Liefert mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin (G.; KON, THORPE, *Soc.* **115**, 704).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 314)*. Prismen. F: 135,5° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 320).

3. ***1³-Oxo-1-butyl-benzol, Methyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-butan, Benzylaceton*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 314)*. *B.* Aus Benzalaceton und 2 Atomen Wasserstoff in Äther oder Essigester bei Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **154**, 1706; *A. ch.* [9] **1**, 190) oder in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (SMITH, *Soc.* **105**, 1706); Geschwindigkeit dieser Reaktion: SALKIND, Ж. **50**, 30; *C.* **1923** III, 1391. Bei der elektrolytischen Reduktion von Benzalaceton in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Essigester, Alkohol und Wasser (LAW, *Soc.* **101**, 1030). Beim Erhitzen von α-Benzyl-acetessigsäureäthylester mit Wasser auf 250° (MEERWEIN, *A.* **398**, 249). Aus α-Benzyl-acetessigsäureäthylester im Organismus des Hundes (HERMANNS, *H.* **85**, 238). Durch Umsetzen der Natriumverbindung des Acetonoxalesters mit Benzylchlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 389). Aus β-Phenyl-propionsäure und Essigsäure beim Leiten über ThO_2 bei 430—440° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 951; *A. ch.* [8] **28**, 325). — Kp: 233—234°; Kp_{13}: 110—112°; D_4^{17}: 0,992; n_D^{17}: 1,514 (V.). Dichte und Viscosität von Gemischen mit Isoamylacetat:

DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure Butylbenzol (CLEMMENSEN, *B.* **46**, 1840). — Verhalten im Organismus: HE., *H.* **85**, 239.

Oxim $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87° (VAVON, *C. r.* **154**, 1706; *A. ch.* [9] **1**, 191), 82° (SALKIND, Ж. **50**, 32; *C.* **1923** III, 1391), 80° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 951; *A. ch.* [8] **28**, 325).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 315)*. *B.* Durch Reduktion von Benzalacetonsemicarbazon mit Natriumamalgam in Alkohol bei 40° bis 50° (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 29). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Methanol). F: 148° (JACOBSON, JOST, *A.* **400**, 217), 146° (KESS., R.; PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1125), 144° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 891; VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 191), 142° (SALKIND, Ж. **50**, 32; *C.* **1923** III, 1391), 136° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 951; *A. ch.* [8] **28**, 325). Fast unlöslich in Wasser (J., J.), schwer löslich in Ligroin (KESS., R.).

Chlormethyl-β-phenäthyl-keton, α'-Chlor-α-benzyl-aceton $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Phenyl-propionsäurechlorid und Diazomethan in Äther (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1493). — Nadeln (aus Benzol). F: 84—85°. Kp_{11-12}: 153—156°.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[2-nitro-phenyl]-butan, 2-Nitro-benzalacetondibromid $C_{10}H_9O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzalaceton und Brom in Eisessig (HELLER, *B.* **44**, 2110). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure Chinaldin und etwas Tetrahydrochinaldin.

4. ***1⁴-Oxo-1-butyl-benzol, δ-Oxo-α-phenyl-butan, γ-Phenyl-butyraldehyd*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus [δ-Nitro-butyl]-benzol durch Reduktion des Natriumsalzes mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit 5%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 398). Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf α-Amino-δ-phenyl-n-valeriansäure (v. B., K., *B.* **45**, 394). — Kp_{17}: 129—131°.

Dimethylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Phenyl-butyraldehyd und methylalkoholischer Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 398). — Kp_9: 121—124°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 104—105° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 398).

5. ***δ-Oxo-β-phenyl-butan, β-Phenyl-butyraldehyd, β-Methyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus [γ-Nitro-sek.-butyl]-benzol durch Reduktion des Natriumsalzes mit $SnCl_2$ und Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit 15%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1282). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp_9: 110°.

6. ***1-[1¹-Metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), p-Benzochinon-methyläthylmethid*** $C_{10}H_{12}O = {}^{CH_3}_{C_2H_5}\!>\!C:C\!<\!{}^{CH:CH}_{CH:CH}\!>\!CO$.

2.3.5.1¹.1¹-Pentabrom-1-[1¹-metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_7OBr_5 = {}^{CHBr_2}_{C_2H_5}\!>\!C:C\!<\!{}^{CH:CBr}_{CBr:CBr}\!>\!CO$ *(S. 316)*. Ist wahrscheinlich 3.5.1²$.1^1.1^1$-Pentabrom-1-[1¹-metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (ZINCKE, *A.* **388**, 298).

2.3.5.6.1¹.1¹-Hexabrom-1-[1¹-metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_6OBr_6 = {}^{CHBr_2}_{C_2H_5}\!>\!C:C\!<\!{}^{CBr:CBr}_{CBr:CBr}\!>\!CO$ *(S. 317)*. Ist wahrscheinlich 3.5.1².1².1¹.1¹-Hexabrom-1-[1¹-metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (ZINCKE, *A.* **388**, 298).

7. ***Isobutyrylbenzol, Isopropylphenylketon, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, Isobutyrophenon*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 316)*. *B.* Durch Oxydation von Isopropylphenylcarbinol mit Chromschwefelsäure (FAWORSKI, MANDRYKA, Ж. **44**, 1388; *J. pr.* [2] **88**, 690). Aus trimolekularem α-Brom-isobutyraldehyd (Syst. No. 2952) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRANKE, KLEIN, *M.* **33**, 1235). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von überschüssigem Benzaldehyd auf Isopropylmagnesiumjodid (MARSHALL, *Soc.* **105**, 532; **107**, 520). Aus Benzoesäure und Isobuttersäure beim Leiten über ThO_2 bei 450—470° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 112, 1337; *Bl.* [4] **7**, 653; *A. ch.* [8] **28**, 315), über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220) oder über MnO bis 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 833). — Reinigung durch Umsetzung mit Hydroxylamin und Erwärmen des Oxims mit Formaldehyd und verd. Salzsäure: LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1884. — Kp_{746}: 220°

(korr.) (SE.); Kp: 222,1—222,3° (AUWERS, EISENLOHR, J. pr. [2] 82, 132); Kp_{32}: 125,5° (v. AUWERS, B. 45, 2771); Kp_{10}: 95—98° (FA., MAN.). D_4^0: 0,9996; D_0^{20}: 0,9848 (FA., MAN.); D_4^{15}: 0,9886 (L., ST.); $D_4^{15,8}$: 0,9871; $D_4^{16,8}$: 0,9863 (AU., EI.; v. AU.). $n_\alpha^{15,8}$: 1,5146; $n_D^{15,8}$: 1,5196; $n_\beta^{15,8}$: 1,5320; $n_\gamma^{15,8}$: 1,5431 (AU., EI.); $n_\alpha^{16,6}$: 1,5145; $n_D^{16,6}$: 1,5192; $n_\beta^{16,6}$: 1,5317; $n_\gamma^{16,6}$: 1,5429 (v. AU.). — Wird bei 300° in Gegenwart von Nickel durch Wasserstoff (SA., MAI., C. r. 158, 833) oder durch Ameisensäure (MAI., DE GODON, Bl. [4] 21, 62) zu Isobutylbenzol reduziert. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Alkohol Isopropylphenylcarbinol (FRANKE, KLEIN, M. 33, 1237). Liefert mit PBr_5 in Petroläther [α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton (FA., MAN., Ж. 44, 1388; J. pr. [2] 88, 691). Gibt mit Äthylnitrit und Natrium-äthylat in Alkohol Acetonoxim, Äthylbenzoat und Natriumbenzoat (L., ST., Soc. 99, 1886). Die durch Umsetzung mit Natriumamid entstehende Natriumverbindung liefert mit Methyl-bromid oder Methyljodid ω.ω.ω-Trimethyl-acetophenon (HALLER, BAUER, C. r. 148, 72); analog verlaufen die Reaktionen mit Bromessigsäureäthylester, Jodessigsäureäthylester (H., RAMART-LUCAS, C. r. 159, 145), β-Jod-propionsäureäthylester (H., B., C. r. 153, 150), Epi-chlorhydrin und Epibromhydrin (R.-L., H., C. r. 158, 1303). Äthylenchlorobromid und Äthylenbromid wirken auf die Natriumverbindung nicht ein; bei der Umsetzung mit Tri-methylenchlorobromid entstehen ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon und β.ζ-Di-methyl-β.ζ-dibenzoyl-heptan; analog verläuft die Reaktion mit Trimethylenbromid (H., B., C. r. 152, 1639, 1642; vgl. H., R.-L., A. ch. [9] 8, 11). Durch Umsetzung der Natriumver-bindung mit Chloressigsäureäthylester entsteht β-Isopropyl-β-phenyl-glycidsäureäthylester (H., R.-L., C. r. 159, 145). Die Natriumverbindung liefert mit Benzoylchlorid β.β-Dibenzoyl-propan und das Benzoat des α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-α-propylens (H., B., C. r. 153, 146), mit Chlorameisensäureäthylester den Äthylkohlensäureester des α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-α-pro-pylens (H., B., C. r. 152, 552).

Isopropylphenylketimid, Isobutyrophenonimid $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Benzonitril mit Isopropylmagnesiumbromid und Behandlung der entstandenen Magnesiumverbindung mit Eisessig in Äther (MOUREU, MIGNONAC, A. ch. [9] 14, 333). — Kp_8: 98—100°. — Liefert beim Erhitzen bis auf 180° unter vermindertem Druck α-[α-Phenyl-isobutyliden-amino]-β-methyl-α-phenyl-α-propylen $(CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot C(C_6H_5):C(CH_3)_2$ (M., M., C. r. 159, 151; A. ch. [9] 14, 357).

Isopropylphenylketoxim, Isobutyrophenonoxim $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$ *(vgl. S. 316)*. Tafeln (aus Petroläther). F: 94° (LAPWORTH, STEELE, Soc. 99, 1885); die abweichenden Angaben im *Hptw.* (vgl. a. SENDERENS, C. r. 150, 1337; Bl. [4] 7, 653; A. ch. [8] 28, 315; FRANKE, KLEIN, M. 33, 1239) beziehen sich wohl auf unreine Präparate (L., ST.). Kp_{11}: 135—136° (F., K.).

Isobutyrophenonoxim-acetat $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{10}: 147—149° (FRANKE, KLEIN, M. 33, 1240).

Isobutyrophenonsemicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (LAPWORTH, STEELE, Soc. 99, 1885), 166—167° (FAWORSKI, MANDRYKA, Ж. 44, 1388; J. pr. [2] 88, 691).

[α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$ *(S. 316)*. *B.* Aus Isopropylphenylketon und PBr_5 in Petroläther (FAWORSKI, MANDRYKA, Ж. 44, 1388; J. pr. [2] 88, 691). — Erstarrt bei —20° nicht. Kp_{12}: 129—130°. D_4^0: 1,3845; D_{20}^{20}: 1,3652. — Gibt beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ Dimethyl-benzoyl-carbinol.

8. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-propyl-benzol, 2-Propionyl-toluol, Äthyl-o-tolyl-keton, α-Oxo-α-o-tolyl-propan, 2-Methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 317)*. *B.* Aus o-Toluylsäure und Propionsäure beim Leiten über ThO_2 bei 460° (SENDERENS, C. r. 152, 91; Bl. [4] 9, 949; A. ch. [8] 28, 332). — Riecht citronen-ähnlich. Kp_{745}: 224° (korr.). D_4^0: 1,0119.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(vgl. S. 317)*. F: 169° (S., C. r. 152, 91; Bl. [4] 9, 949; A. ch. [8] 28, 332).

9. ***2³-Oxo-1-methyl-2-propyl-benzol, β-Oxo-α-o-tolyl-propan, o-Tolyl-aceton*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

4.6-Dinitro-2-methyl-phenylaceton $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-[4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-acetessigsäureäthylester beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, FIEDLER, B. 46, 2130). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103—104°.

10. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, 3-Propionyl-toluol, Äthyl-m-tolyl-keton, α-Oxo-α-m-tolyl-propan, 3-Methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 317)*. *B.* Aus m-Toluylsäure und Propionsäure beim Leiten über ThO_2

bei 460° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332). — Kp_{745}: 234° (korr.). D_4^0: 1,0059.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 317)*. F: 166° (S., *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332).

11. ***3²-Oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, β-Oxo-α-m-tolyl-propan, m-Tolylaceton*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

4.6-Dinitro-3-methyl-phenylaceton $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-acetessigsäureäthylester durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zufügen von Wasser (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2125). — Blättchen (aus Alkohol). F: 92°.

12. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-propyl-benzol, 4-Propyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Propyl-benzylchlorid[1]) und Hexamethylentetramin in siedendem verdünntem Alkohol (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{13}: 112—114°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 228—229° (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786).

13. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-propyl-benzol, 4-Propionyl-toluol, Äthyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-propan, 4-Methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 317)*. *B.* Aus α-Chlor-β-p-tolyl-α-butylen durch Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton (v. AUWERS, *B.* **49**, 2400). Aus p-Toluylsäure und Propionsäure beim Leiten über ThO_2 bei 460° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332). — Riecht fenchelähnlich. Kp_{745}: 238° (korr.) (S.); Kp_{18}: 119—120°; Kp_{14}: 113° (v. AU., *B.* **49**, 2400). D_4^0: 1,0053 (S.); $D_4^{20,7}$: 0,9900; $D_4^{21,1}$: 0,9883 (v. AU., *A.* **408**, 244; *B.* **49**, 2400). $n_\alpha^{20,7}$: 1,5218; $n_D^{20,7}$: 1,527; $n_\beta^{20,7}$: 1,5407; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5529 (v. AU.). — Liefert beim Erwärmen mit CS_2 und festem Kali die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CH_3):C\langle{}^{S}_{S}\rangle C:C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2769) (KELBER, SCHWARZ, *B.* **45**, 146).

Äthyl-p-tolyl-ketimid $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von p-Toluylsäurenitril mit Äthylmagnesiumbromid und Behandlung der entstandenen Magnesiumverbindung mit Eisessig in Äther (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 334). — $Kp_{3,5}$: 94—96°; $D_4^{19,5}$: 0,9805; $n_D^{19,5}$: 1,5448 (M., M., *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 334). — Geht beim Erhitzen bis auf 180° unter vermindertem Druck in α-[α-p-Tolyl-propyliden-amino]-α-p-tolyl-α-propylen $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):N \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ über (M., M., *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 359).

Semicarbazon des Äthyl-p-tolyl-ketons $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 186,5° bzw. 187° (v. AUWERS, *A.* **408**, 243; *B.* **49**, 2400), 180° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332).

[α-Brom-äthyl]-p-tolyl-keton, α-Brom-p-methyl-propiophenon $C_{10}H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ *(S. 318)*. *B.* Aus α-Brom-propionylchlorid oder α-Brom-propionylbromid, Toluol und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1557). — F: 73°.

14. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C:C\langle{}^{CH:C(CH_3)}_{CH=\!=CH}\rangle CO$.

5-Brom-1-methyl-3-[β.β.β'.β'-tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) $C_{10}H_7OBr_5 = (CHBr_2)_2C:C\langle{}^{CH:C(CH_3)}_{CH=\!=CBr}\rangle CO$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf α.α.β.γ.γ-Pentabrom-β-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan in Aceton (ZINCKE, *A.* **400**, 37). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig oder Benzol). F: 180—181°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Eisessig, schwer in Benzin. — Liefert bei Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig und Acetylierung des Reaktionsprodukts α.γ.γ-Tribrom-β-[5-brom-4-acetoxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen. Gibt mit HBr in Eisessig α.α.β.γ.γ-Pentabrom-β-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan. Wird durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt. Liefert mit rauchender Schwefelsäure in Eisessig α.α.γ.γ-Tetrabrom-β-oxy-β-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure den Monomethyläther, mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure das Diacetat dieser Verbindung. Gibt beim Schütteln mit Anilin in Eisessig 5-Brom-6-oxy-1-methyl-3-[β.β.β'.β'-tetrabrom-α-anilino-isopropyl]-benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

---

[1]) Vgl. darüber nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BERT, *C. r.* **186**, 374.

15. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Isopropyl-benzaldehyd, Cuminaldehyd, Cuminol*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 318).* Stellungsbezeichnung in den von „Cuminol" abgeleiteten Namen: $C_3H_7\cdot$⟨4 3 2 1 6 5⟩$\cdot CHO$. — *B.* Aus Cuminylchlorid *(Hptw. Bd. V, S. 423)* und Hexamethylentetramin in siedendem verdünntem Alkohol (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{20}: 115—117° (Fabr. de Laire). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: Purvis, *Soc.* **105**, 2493. Diffusion in Methanol: Thovert, *Ann. Physique* [9] **2**, 417. Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur ein Bandenspektrum (Goldstein, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — {Cuminol kondensiert sich mit Methyläthylketon .... (Harries, Warunis, *A.* **330**, 257, 261)}; reagiert analog mit Methylpropylketon (W., Lekos, *B.* **43**, 656, 658). Gibt mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd und ε-Oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α.β;γ.δ-dioxido-pentan (Bodforss, *B.* **49**, 2798). Überführung in 4-Isopropyl-mandelsäure bezw. deren Nitril s. *Hptw. Bd. X, S. 280.* Gibt mit KCN und Benzoylchlorid die Benzoylverbindung des 4-Isopropyl-mandelsäurenitrils (Francis, Davis, *Soc.* **95**, 1406; Aloy, Rabaut, *Bl.* [4] **23**, 99). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 127—129° (Rudolph, *A.* **248**, 101), 129° (Knöpfer, *M.* **31**, 94), das p-Brom-phenylhydrazon bei 135° (Graziani, *R. A. L.* [5] **19** II, 192; *G.* **43** II, 538). Abscheidung des Phenylhydrazons mit Hilfe einer Lösung von Phenylhydrazin in wäßr. schwefliger Säure: Böeseken, *C.* **1910** II, 1836. Bestimmung in äther. Ölen durch Umsetzung mit Phenylhydrazin und Rücktitration: Schimmel & Co., *C.* **1913** I, 1972.

S. 319, Z. 21 v. u. statt „4-Methoxy-4'-isopropyl-" lies „4' (oder 4)-Methoxy-4 (oder 4')-isopropyl-".

Bis-[4-isopropyl-benzal]-hydrazin, Cuminaldazin, Cuminalazin $C_{20}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 321).* Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 113,6° (Pascal, Normand, *Bl.* [4] **9**, 1037), 111° (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 162). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (C.). — Zersetzt sich von 281° ab unter Bildung von 4.4'-Diisopropyl-stilben (P., N.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol Cuminaldehyd-cuminylhydrazon und N.N'-Dicuminyl-hydrazin (Syst. No. 2071) (C.). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol Cuminaldehyd-semicarbazon (Knöpfer, *M.* **32**, 757).

Cuminaldehyd-semicarbazon, Cuminol-semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 321).* F: 211° (Warunis, Lekos, *B.* **43**, 660), 207° (Knöpfer, *M.* **31**, 94). 15 Tle. lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Tln. Eisessig (W., L.). — Gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin in siedendem Eisessig Cuminaldehyd-phenylhydrazon (Kn.).

3-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd, 3-Nitro-cuminol $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 322).* F: 53—54° (Pizzuti, *G.* **40** II, 236). — Liefert mit 1 Mol 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) 3-Methyl-1-phenyl-4-[3-nitro-4-isopropyl-benzal]-pyrazolon-(5); bei der Einw. von 2 Mol 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) entsteht eine gelbliche, bei 151—153° schmelzende Verbindung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 123°.

Oxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 74—76° (P., *G.* **40** II, 237). Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform. — Färbt sich im Licht gelbrot.

Semicarbazon $C_{11}H_{14}O_3N_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (P., *G.* **40** II, 238). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer löslich in Essigsäure und Chloroform, leichter in siedendem Alkohol. — Färbt sich im Licht gelb.

16. ***1¹-Oxo-1.4-diäthyl-benzol, 4-Äthyl-1-acetyl-benzol, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, 4-Äthyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 322).* Kp: 236°; D_4^{20}: 0,9943; n_α^{20}: 1,5277; n_D^{20}: 1,533; n_β^{20}: 1,5474; n_γ^{20}: 1,5604 (v. Auwers, *A.* **419**, 116 Anm. 1).

Chlormethyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-äthyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 323).* *B.* {Aus Chloracetylchlorid .... (Kunckell, Koritzky, *B.* **33**, 3261; Auwers, *B.* **39**, 3759)}; Ku., *C.* **1913** I, 1768).

Brommethyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, ω-Brom-4-äthyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OBr = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Äthylbenzol, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 458). — Scharf riechende Plättchen. F: 33—34° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

17. ***4¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, 1.2-Dimethyl-4-acetyl-benzol, 4-Acetyl-o-xylol, Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4-Dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 323)*. Kp_{744}: 244—246° (MAZUREWITSCH, Ж. 43, 975 Anm.; *C.* 1911 II, 1921); Kp: 250,6—251,2° (v. AUWERS, *B.* 45, 2780). $D_4^{14,4}$: 1,0090; n_α^{15}: 1,5356; n_D^{15}: 1,5413; n_β^{15}: 1,5560; n_γ^{15}: 1,5694 (v. AU.).

Chlormethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 323)*. Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung 4-Methyl-isophthalsäure (JÖRLANDER, *B.* 50, 1459). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat α-Phenyl-β-[3.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenoxyd.

Brommethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Brom-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus o-Xylol, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 457). — Stechend riechende, schwach bräunliche Nadeln (aus Ligroin). F: 62° (korr.).

18. ***4²-Oxo-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, 3.4-Dimethyl-phenylacetaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 4¹-Oxy-4²-methoxy-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* 36, 10). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 112—114°.

19. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, 1.4-Dimethyl-2-acetyl-benzol, 2-Acetyl-p-xylol, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.5-Dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 324)*. *B.* (Aus 75 g Acetylchlorid ..... (GUERBET, *C. r.* 125, 35}; FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 5). — Kp_{747}: 223—224° (MAZUREWITSCH, Ж. 43, 975 Anm.; *C.* 1911 II, 1921); Kp_{12}: 107° (v. AUWERS, *A.* 408, 244). $D_4^{19,5}$: 0,9963; $n_\alpha^{19,4}$: 1,5248; $n_D^{19,4}$: 1,530; $n_\beta^{19,4}$: 1,5435; $n_\gamma^{19,4}$: 1,5555 (v. AU.). — Liefert beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol (FR., FL., *A.* 414, 6). Gibt beim Erhitzen mit farblosem Schwefelammonium im Autoklaven auf 215° 1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.5-Dimethyl-phenylessigsäureamid (?) und Spuren von 2.5-Dimethyl-phenylessigsäure (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] 81, 386).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 168—169° (v. AUWERS, *A.* 408, 244).

20. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 1.5-Dimethyl-2-acetyl-benzol, 4-Acetyl-m-xylol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 324)*. Kp_{747}: 228,5—230° (MAZUREWITSCH, Ж. 43, 975 Anm.; *C.* 1911 II, 1921).

Oxim $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Nadeln (aus Petroläther). F: 63—64° (ISHIZAKA, *B.* 47, 2460). Kp_{15}: 153—154°. — Wird durch PCl_5 in Acet-asymm.-m-xylidid umgelagert. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2¹-Amino-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol.

Chlormethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 324)*. Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Methylterephthalsäure (JÖRLANDER, *B.* 50, 1460). Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat α-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenoxyd.

Brommethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Brom-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-acetophenon und weniger als 1 Mol Brom in Chloroform in Gegenwart von $SnCl_4$ (ALMSTRÖM, *B.* 47, 851). Aus m-Xylol, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 458). — Stechend riechende Tafeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Ligroin). F: 42—43,5° (A.), 42—43° (korr.) (J., H.). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin (A.). Löslich in konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure mit olivgelber Farbe (J., H.).

21. ***2²-Oxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phenylacetaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Umsetzung von 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumjodid mit Äthoxyacetal bei 150—160° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (SPÄTH, *M.* 36, 10). — Kp_{10}: 106—108°.

22. ***2¹-Oxo-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd, Mesitylaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CHO$ *(S. 325)*. *B.* Durch Umsetzung von Chlormethylendibenzoat mit Mesitylen in Gegenwart von $AlCl_3$ (WENZEL, *M.* 35, 968). — Kp_{50}: 192° (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 200° nur Spuren einer ungesättigten Säure (REICH, *Bl.* [4] 21, 218).

5. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-amyl-benzol, n-Valeryl-benzol, Butyl-phenyl-keton, a-Oxo-a-phenyl-pentan, Valerophenon*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 327)*. *B.* Beim Leiten eines Gemisches aus Benzoesäure und n-Valeriansäure über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220). Entsteht neben anderen Produkten aus Acetophenon, Natriumamid und Propyljodid in siedendem Xylol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 410). — Kp_{13}: 131—133° (H., B.); Kp: 242° (M.).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 328)*. Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52°. Kp_{13}: 163—165° (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 410).

[γ-Chlor-butyl]-phenyl-keton $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Chlor-n-valeriansäure-chlorid und Phenylzinkbromid in Toluol bei 0° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 417). — Schwach riechende, leicht rotbraun gefärbte Flüssigkeit. Kp_{15}: 155—156° (geringe Zers.). — Beim Erhitzen mit überschüssigem Kaliumhydroxyd auf 150—170° entsteht 1-Methyl-2-benzoyl-cyclopropan (W., *A. ch.* [9] **3**, 144). Liefert keine Verbindung mit $NaHSO_3$ (W., *A. ch.* [9] **2**, 419).

Semicarbazon $C_{12}H_{16}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 419). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform, leicht in heißem Aceton.

2. ***1²-Oxo-1-n-amyl-benzol, Propylbenzylketon, β-Oxo-a-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 328)*. *B.* Man leitet Phenylessigsäure mit Buttersäure über FeO oder Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220) oder über ThO_2 bei 440—460° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 648, 655; *A. ch.* [8] **28**, 321). — Kp_{760}: 244° (korr.); D_4^0: 0,984 (S.). — Liefert mit Cyanessigsäuremethylester oder -äthylester und alkoh. Ammoniak β-Propyl-β-benzyl-a.a'-dicyan-glutarsäureimid (GUARESCHI, *G.* **48** II, 96).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 82° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 321).

3. ***1³-Oxo-1-n-amyl-benzol, Äthyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-a-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 328)*. *B.* Aus β-Phenyl-propionsäure und 3 Mol Propionsäure in Gegenwart von ThO_2 bei 430—460° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 951; *A. ch.* [8] **28**, 325). — Kp_{750}: 244° (korr.); D_4^0: 0,9793 (S.). — Bei viermaliger Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther und Benzol entsteht γ-Oxo-β.β.δ.δ-tetramethyl-a-phenyl-pentan (HALLER, *C. r.* **154**, 558; H., BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 407). Liefert mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak eine geringe Menge β-Äthyl-β-[β-phenäthyl]-a.a'-dicyan-glutarsäureimid (GUARESCHI, *G.* **48** II, 94). Liefert keine Verbindung mit $NaHSO_3$ (G.).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 82° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 951; *A. ch.* [8] **28**, 326).

4. ***1⁵-Oxo-1-n-amyl-benzol, ε-Oxo-a-phenyl-pentan, δ-Phenyl-n-valeraldehyd*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHO$. *B.* Man reduziert das Natriumsalz des [ε-Nitro-n-amyl]-benzols mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit 5%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 399). — Nach Citronen riechendes Öl. Kp_{10}: 129—131°. — Liefert ein öliges Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon; das p-Nitrophenylhydrazon schmilzt bei 82—84°.

Dimethylacetal $C_{13}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus δ-Phenyl-n-valeraldehyd durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 399). — Schwach ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 136—139°.

5. ***δ-Oxo-β-phenyl-pentan, [a-Phenäthyl]-aceton*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 328)*. *B.* Aus a-[a-Phenäthyl]-acetessigsäure-l-menthylester durch Verseifung mit siedender 45%iger methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, WILD, *A.* **414**, 124). — Farbloses Öl. Kp_{11}: 109—110°.

6. ***sek.-Butyl-phenyl-keton, a-Oxo-β-methyl-a-phenyl-butan, ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 329)*. *B.* {Durch Einw. von Äthyljodid auf Äthylphenylketon . . . (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 73}; DUMESNIL, *C. r.* **153**, 111; *A. ch.* [9] **8**, 72). Läßt sich weniger gut darstellen durch Einw. von Natriumamid und Methyljodid auf Propylphenylketon (D., *A. ch.* [9] **8**, 74). — Kp_{760}: 230°; Kp_{10}: 109°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (D.). — Liefert bei nacheinanderfolgender Einw. von Natriumamid und 3-Chlor-1-brom-propan ω-Methyl-ω-äthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon (H., RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 17).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 82° (DUMESNIL, *A. ch.* [9] **8**, 74).

7. ***γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-butan, α-Methyl-α-benzyl-aceton*** $C_{11}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 329)*. Gibt mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak in sehr geringer Ausbeute β-Methyl-β-[α-benzyl-äthyl]-α.α'-dicyan-glutarsäureimid (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 702).

γ-Oxo-β-methyl-α-[4-nitro-phenyl]-butan $C_{11}H_{13}O_3N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf die Natriumverbindung des α-Methyl-α-acetyl-acetons (MECH, *C. r.* **157**, 941). — Krystallpulver (aus Äther). F: 54°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Oxim $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Prismen (aus Äther). F: 121° (MECH, *C. r.* **157**, 942).

Semicarbazon $C_{12}H_{16}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliche Krystalle. F: 199° (Zers.) (MECH, *C. r.* **157**, 942).

8. ***Isovalerylbenzol, Isobutyl-phenyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-butan, Isovalerophenon*** $C_{11}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 329)*. *B.* Durch Überleiten der Dämpfe eines Gemisches aus 1 Mol Benzoesäure und 2—3 Mol Isovaleriansäure über ThO_2 oder ZrO_2 bei Temperaturen zwischen 430° und 470° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 112, 1337; *Bl.* [4] **7**, 647, 653; *A. ch.* [8] **28**, 316), über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220) oder über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 833). Entsteht beim Erhitzen des salzsauren Imids (s. u.) mit Wasser auf 100° (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 334). — Kp_{744}: 236,5° (korr.) (SE.); Kp_{26}: 137—138° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2771). D_4^0: 0,985 (SE.); $D_4^{18.4}$: 0,9701 (v. AU.). $n_\alpha^{18.3}$: 1,5092; $n_D^{18.3}$: 1,5139; $n_\beta^{18.3}$: 1,5257; $n_\gamma^{18.3}$: 1,5361 (v. AU.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° zu Isoamylbenzol reduziert (S., M.).

Imid $C_{11}H_{15}N$ = $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Benzonitril mit Isobutylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes in äther. Lösung mit Eisessig (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 333; vgl. a. M., M., *C. r.* **156**, 1806). — Kp_9: 108—108,5°; $Kp_{13,5}$: 113—114°; Kp_{16-17}: 123—124°. D_4^{20}: 0,9489. n_D^{20}: 1,5270. — Geht beim Erhitzen unter vermindertem Druck bis auf 180° in α-[α-Phenyl-isoamyliden-amino]-γ-methyl-α-phenyl-α-butylen $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 1709) über (M., M., *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 358). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° erhält man Isobutylphenylketon (M., M., *A. ch.* [9] **14**, 334).

Acetylimid $C_{13}H_{17}ON$ = $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die aus Benzonitril und Isobutylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **170**, 1355; *A. ch.* [9] **14**, 346). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

Oxim $C_{11}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 329)*. Nadeln. F: 64,5° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1337; *Bl.* [4] **7**, 654; *A. ch.* [8] **28**, 316).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 208—209° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2771 Anm. 8).

9. ***Isopropyl-benzyl-keton, γ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-butan*** $C_{11}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 330)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Leiten der Dämpfe von Phenylessigsäure und Isobuttersäure über ThO_2 bei 430—460° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] 7, 648, 655; *A. ch.* [8] **28**, 321) oder über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220). Durch Destillation der Calciumsalze der Phenylessigsäure und Isobuttersäure im CO_2-Strom (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 703). — Kp: 238—240° (K., TH.); Kp_{760}: 237° (korr.) (S.). D_4^0: 0,985 (S.). — Reagiert nicht mit Cyanacetamid oder Cyanessigester in alkoh. Ammoniak (K., TH.; vgl. GUARESCHI, *G.* **48** II, 97).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 330)*. Nadeln; F: 126° (geringe Zers.) (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 322). Würfel (aus Alkohol); F: 138—139° (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 693, 703).

10. ***tert.-Butyl-phenyl-keton, α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-propan, ω.ω.ω-Trimethyl-acetophenon, Pivalophenon*** $C_{11}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ *(S. 330)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von γ.γ-Dimethyl-β-phenyl-α-butylen mit CrO_3 in Eisessig oder mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (LUCAS, *C. r.* **152**, 1772; RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 385). — Kp_{18}: 110—111°; $D_4^{18.8}$: 0,9681; $n_\alpha^{18.8}$: 1,5043; $n_D^{18.8}$: 1,5086; $n_\beta^{18.8}$: 1,5197; $n_\gamma^{18.8}$: 1,5296 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2772). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-tert.-butyl-phenyl-carbinol; reagiert analog mit Äthylmagnesiumjodid, Phenylmagnesiumbromid usw.; bei der Einw. von Propyl- oder Isopropylmagnesiumjodid tritt Reduktion zu tert.-Butyl-phenyl-carbinol ein (L., *C. r.* **150**, 1058; R.-L., *A. ch.* [8] **30**, 353).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$ *(S. 330)*. Liefert durch Einw. von PCl_5 in Äther Benzonitril (SCHROETER, *B.* **44**, 1204). Geht beim Erwärmen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig in Pivalinsäureanilid über.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_3$. Krystalle. F: 159°. Löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther (LUCAS, *C. r.* **152**, 1772).

11. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-butyl-benzol, 2-Butyryl-toluol, Propyl-o-tolyl-keton, α-Oxo-α-o-tolyl-butan, 2-Methyl-butyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Leiten von o-Toluylsäure und Buttersäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332). — Kp_{758}: 238,5° (korr.). D_4^0: 0,9936.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 176° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332).

12. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-butyl-benzol, 3-Butyryl-toluol, Propyl-m-tolyl-keton, α-Oxo-α-m-tolyl-butan, 3-Methyl-butyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Leiten von m-Toluylsäure und Buttersäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332). — Kp_{758}: 247° (korr.). D_4^0: 0,9882.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 152° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332).

13. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-butyl-benzol, 4-Butyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Butyl-benzylchlorid[1]) beim Kochen mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Hexamethylentetramin-Lösung (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{20}: 146—148°.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 199° bis 200° (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197).

14. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-butyl-benzol, 4-Butyryl-toluol, Propyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-butan, 4-Methyl-butyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 330)*. *B.* Entsteht beim Leiten von p-Toluylsäure und Buttersäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332). — Kp_{758}: 251,5° (korr.). D_4^0: 0,9774.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 330)*. F: 190° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 332).

[γ-Chlor-propyl]-p-tolyl-keton $C_{11}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-buttersäurechlorid und p-Tolyl-zinkbromid in Toluol bei 0° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 419). — Blättchen (aus Petroläther). F: 33,5°. Kp_{13}: 176° (geringe Zers.). — Beim Erwärmen mit überschüssigem gepulvertem Kaliumhydroxyd auf 150—170° entsteht Cyclopropyl-p-tolyl-keton (W., *A. ch.* [9] **3**, 147).

Semicarbazon $C_{12}H_{16}ON_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Nadeln (aus Aceton). Schmilzt langsam erhitzt bei 182°, rasch erhitzt bei 186° (Zers.) (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 421). Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Äthylacetat.

[α-Brom-propyl]-p-tolyl-keton $C_{11}H_{13}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 330)*. *B.* Aus Toluol, α-Brom-buttersäurebromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** II, 116). — Gelbe, stark ätzende Flüssigkeit. — Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 120—130° und nachfolgendem Destillieren im Vakuum erhält man 1-Methyl-4-[α-chlor-β-brom-α-butenyl]-benzol.

15. ***1-Methyl-2-isobutyryl-benzol, 2-Isobutyryl-toluol, Isopropyl-o-tolyl-keton, 2-Methyl-isobutyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Leiten von o-Toluylsäure und Isobuttersäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 949; *A. ch.* [8] **28**, 333). — Kp_{758}: 230° (korr.). D_4^0: 0,9858. — Liefert ein öliges Semicarbazon.

16. ***1-Methyl-3-isobutyryl-benzol, 3-Isobutyryl-toluol, Isopropyl-m-tolyl-keton, 3-Methyl-isobutyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Leiten von m-Toluylsäure und Isobuttersäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333). — Kp_{758}: 238° (korr.). D_4^0: 0,9841.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. F: 120° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333).

---

[1]) Diese Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von BERT (*C. r.* **186**, 373) beschrieben.

17. ***1-Methyl-4-[α-formyl-propyl]-benzol, α-Oxo-β-p-tolyl-butan, α-p-Tolyl-butyraldehyd, Äthyl-p-tolyl-acetaldehyd*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CHO)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von β-Oxy-α-äthoxy-β-p-tolyl-butan mit 2 Mol wasserfreier Oxalsäure auf 120° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 274). — Kp_8: 104°. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 104°.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Petroläther). F: 70° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 275). Löslich in Alkohol und Äther.

Azin $C_{22}H_{28}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 63° (teilweise Zers.) (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 274).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schuppen (aus wäßr. Alkohol). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Benzol (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 275).

18. ***1-Methyl-4-isobutyryl-benzol, 4-Isobutyryl-toluol, Isopropyl-p-tolyl-keton, 4-Methyl-isobutyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 331)*. *B.* Beim Leiten von p-Toluylsäure und Isobuttersäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333). — Kp_{758}: 243° (korr.) (S.); Kp_{13}: 117—118° (v. AUWERS, *A.* **408**, 244). $D_4^{21,2}$: 0,9681 (v. AU.); D_4^0: 0,9778 (S.). $n_\alpha^{21,2}$: 1,5137; $n_D^{21,2}$: 1,519; $n_\beta^{21,2}$: 1,5317; $n_\gamma^{21,2}$: 1,5435 (v. AU.).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 101° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333).

19. ***α-p-Tolyl-isobutyraldehyd, Dimethyl-p-tolyl-acetaldehyd*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-α'-p-tolyl-äthylenglykol beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (v. AUWERS, *B.* **49**, 2406). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{24}: 128—129°. $D_4^{17,4}$: 0,9706. $n_\alpha^{17,4}$: 1,5082; $n_D^{17,4}$: 1,512; $n_\beta^{17,4}$: 1,5234; $n_\gamma^{17,4}$: 1,5330.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. Prismen (aus verd. Methanol). F: 73—74° (v. AUWERS, *B.* **49**, 2406).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Methanol). F: 172° (v. AUWERS, *B.* **49**, 2406).

20. ***4¹-Oxo-1-äthyl-4-propyl-benzol, 1-Äthyl-4-propionyl-benzol, Äthyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, 4-Äthyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

α-Brom-4-äthyl-propiophenon $C_{11}H_{13}OBr = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylbenzol, α-Brom-propionylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1557). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 155—163°.

21. ***4¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-propyl-benzol, 1.2-Dimethyl-4-propionyl-benzol, Äthyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4-Dimethyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

α-Brom-3.4-dimethyl-propiophenon $C_{11}H_{13}OBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Xylol, α-Brom-propionylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1557). — Gelbliches Öl. Erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, die bei Handwärme schmelzen. Kp_{15}: 165—168°.

22. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-propyl-benzol, 2-Propionyl-p-xylol, Äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.5-Dimethyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 332)*.

S. 332, Z. 14 v. o. statt „[2.5-Dimethyl-benzoyl]-essigsäure (Syst. No. 1292)" lies „2.5-Dimethyl-benzoesäure".

*S. 332, Z. 15 v. o. nach „C., F." füge zu „C., J. pr. [2] **43**, 144".*

23. ***x-Methyl-x-isopropyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man setzt 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Isopropylmagnesiumbromid um, erhitzt das Reaktionsgemisch auf 160° und behandelt das so gewonnene Reaktionsprodukt mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure (v. AUWERS, *B.* **49**, 2404). — Schwach grünstichiges Öl von rosenähnlichem Geruch. Kp_{14}: 122—123°. $D_4^{17,4}$: 0,9815. $n_\alpha^{17,4}$: 1,5309; $n_D^{17,4}$: 1,536; $n_\beta^{17,4}$: 1,5519; $n_\gamma^{17,4}$: 1,5661. — Liefert bei der Oxydation an der Luft eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$ (F: 91—92°). Rötet fuchsin-schweflige Säure langsam.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_{11}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen und Nadeln (aus Methanol). F: 206—209° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (v. AUWERS, *B.* **49**, 2404).

24. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-äthyl-benzol, 1.3.5-Trimethyl-2-acetyl-benzol, eso-Acetyl-mesitylen, Methyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Trimethyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 332).* $D_4^{15,3}$: 0,9802; $n_\alpha^{15,3}$: 1,5148; $n_D^{15,3}$: 1,519; $n_\beta^{15,3}$: 1,5307; $n_\gamma^{15,3}$: 1,5407 (v. AUWERS, *A.* **419**, 120). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure ein Gemisch von Mesitylen und Äthylmesitylen, in verd. Salzsäure entsteht nur Äthylmesitylen (v. AU.). Liefert beim Erhitzen mit farblosem trocknem Schwefelammonium im Autoklaven Äthylmesitylen, 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure und ihr Amid (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 386).

Brommethyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, ω-Brom-2.4.6-trimethyl-acetophenon $C_{11}H_{13}OBr = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-benzol, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 459). — Platten. F: 55—56° (korr.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin.

25. ***5¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-5-äthyl-benzol, 1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-benzol, 5-Acetyl-pseudocumol, Methyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 333).* $D_4^{14,7}$: 1,0039; $n_\alpha^{14,9}$: 1,5357; $n_D^{14,9}$: 1,541; $n_\beta^{14,9}$: 1,5553; $n_\gamma^{14,9}$: 1,5682 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2780). — Gibt bei der Oxydation mit NaOBr 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure (MILLS, *Soc.* **101**, 2192). Liefert beim Erhitzen mit farblosem trocknem Schwefelammonium im Autoklaven 1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure und ihr Amid (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 388).

26. ***6-Oxo-1-methyl-2.3.4.6.7.8-hexahydro-naphthalin (?)*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht bei der Einw. einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf Undecantrion-(2.6.10) bei Zimmertemperatur (HARRIES, *A.* **406**, 189, 214). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,6}$: 130—140°.

```
          CH3
          .
H2C — C ═ C ⟋CH2 ⟍CH2 (?)
H2C ⟍CH2⟋C ═ CH ⟋CO
```

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_{10}H_{11}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210° (HARRIES, *A.* **406**, 214).

6. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-hexyl-benzol, n-Capronyl-benzol, n-Amyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-hexan, Caprophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$ *(S. 333).* *B.* Durch Überleiten von Benzoesäure und n-Capronsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834). — F: 27°. Kp: 258—260°. — Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von Nickel bei 300° n-Hexyl-benzol.

[δ-Brom-n-amyl]-phenyl-keton $C_{12}H_{15}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf 2-Methyl-6-phenyl-2.3-dihydropyran oder besser auf den Methyl- oder Äthylester der 2-Methyl-6-phenyl-2.3-dihydro-pyrancarbonsäure-(5) (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1364). — Farbloses, stechend riechendes Öl. Kp_{20}: 188° (geringe Zers.). — Zersetzt sich am Licht und an der Luft.

2. ***1²-Oxo-1-n-hexyl-benzol, Butyl-benzyl-keton, β-Oxo-α-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Leiten von Phenylessigsäure mit n-Valeriansäure über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220).

3. ***1³-Oxo-1-n-hexyl-benzol, Propyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 334).* *B.* Aus β-Phenyl-propionsäure und 3 Mol Buttersäure in Gegenwart von ThO_2 bei 460° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 951; *A. ch.* [8] **28**, 326). — Kp_{760}: 263° (korr.). D_4^0: 0,9719. — Das Oxim und das Semicarbazon sind flüssig.

4. ***1⁵-Oxo-1-n-hexyl-benzol, Methyl-[δ-phenyl-butyl]-keton, ε-Oxo-α-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Hydrieren von Cinnamalaceton in verd. Methanol oder Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **44**, 2594; PAAL, *B.* **45**, 2222). Aus α-[γ-Phenyl-propyl]-acetessigester durch Kochen mit 10%iger Kalilauge (HERMANNS, *H.* **85**, 240). — Öl. Kp_{754}: 268—269° (B.). — Bei der Oxydation mit eiskalter Hypobromitlösung entsteht δ-Phenyl-n-valeriansäure (B.). — Liefert im Organismus des Hundes Phenacetursäure (Syst. No. 941) (H.).

Oxim $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot [CH_2]_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Zähe Flüssigkeit. Kp_{12}: 179—180° (BORSCHE, *B.* **44**, 2594). — Zur BECKMANNschen Umlagerung vgl. B.

5. ***1⁶-Oxo-1-n-hexyl-benzol, ε-Phenyl-n-capronaldehyd, ζ-Oxo-α-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot [CH_2]_5\cdot CHO$. *B.* Man reduziert das Natriumsalz des ζ-Nitro-

α-phenyl-hexans mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 400). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_8: 141—144°.

6. ***[α-Methyl-butyl]-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-pentan, ω-Methyl-ω-propyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propiophenon durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und Propyljodid in Benzol (Haller, Bauer, *A. ch.* [8] **28**, 393; Dumesnil, *A. ch.* [9] **8**, 75). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 244°; Kp_{15}: 128° (D.); Kp_{18}: 117—120° (H., B.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (D.). — Bei Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-pentan (D., *A. ch.* [9] **8**, 81). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und Äthyljodid in Benzol entsteht ω-Methyl-ω-äthyl-ω-propyl-acetophenon (H., B.).

Oxim $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 76° (Dumesnil, *A. ch.* [9] **8**, 76).

β.γ-Dibrom-α-oxo-β-methyl-α-phenyl-pentan $C_{12}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Propyliden-propiophenon und Brom in CS_2 unter Kühlung (Reynolds, *Am.* **44**, 318). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. Löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Methanol.

7. ***Isobutyl-benzyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan, α-Isopropyl-α'-phenyl-aceton*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten von Phenylessigsäure mit Isovaleriansäure über ThO_2 bei 450—470° (Senderens, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 648, 655; *A. ch.* [8] **28**, 322). — Kp_{760}: 250,5° (korr.); D_4^0: 0,969 (S.). — Vereinigt sich anscheinend nicht mit Bisulfiten (Guareschi, *G.* **48** II, 98). Liefert mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak sehr geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 223° (G.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 67° (S.).

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen. F: 80° (Senderens, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 322).

8. ***Isopropyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Leiten von β-Phenyl-propionsäure und 3 Mol Isobuttersäure über ThO_2 bei 440° (Senderens, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 952; *A. ch.* [8] **28**, 327). — Kp_{760}: 256° (korr.). D_4^0: 0,9755.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 86° (Senderens, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 952; *A. ch.* [8] **28**, 327).

9. ***α-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan, α-Methyl-δ-phenyl-n-valeraldehyd*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man reduziert α-Nitro-β-methyl-ε-phenyl-pentan mit $SnCl_2$ und Salzsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit 15%iger Schwefelsäure (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **47**, 267). — Kp_{21}: 148—152°.

10. ***γ-Benzoyl-pentan, α-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-butan, ω.ω-Diäthyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ (*S. 334*). *B.* Aus Propylphenylketon, Natriumamid und Äthyljodid in Äther (Haller, Bauer, *C. r.* **150**, 1477; vgl. a. Claisen, *B.* **38**, 697). — Kp_{743}: 241—243°. — Liefert bei Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid ω.ω-Diäthyl-ω-benzyl-acetophenon (H., B.). Bei Umsetzung mit Natriumamid und 3-Chlor-1-brom-propan entsteht ω.ω-Diäthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon (H., Ramart-Lucas, *A. ch.* [9] **8**, 20).

Oxim $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)_2$. F: 90° (Haller, Bauer, *C. r.* **150**, 1477).

11. ***2-Isovaleryl-toluol, Isobutyl-o-tolyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-o-tolyl-butan*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten von o-Toluylsäure und Isovaleriansäure über ThO_2 bei 460—470° (Senderens, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333). — Kp_{758}: 247,5°. D_4^0: 0,9744.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 166° (Senderens, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333).

12. ***3-Isovaleryl-toluol, Isobutyl-m-tolyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-m-tolyl-butan*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Leiten von m-Toluylsäure und Isovaleriansäure über ThO_2 bei 460—470° (Senderens, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333). — Kp_{758}: 254° (korr.). D_4^0: 0,9712.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 172° (Senderens, *C. r.* **152**, 91; *Bl.* [4] **9**, 950; *A. ch.* [8] **28**, 333).

13. ***Methyl-[β-p-tolyl-propyl]-keton, δ-Oxo-β-p-tolyl-pentan, Curcumon*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form.

Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 654, 669. — *B.* Aus rohem Curcumaöl beim Kochen mit starker alkoh. Kalilauge (R., *B.* 40, 4909; R., LUKSCH, STEINBACH, *B.* 42, 2518). Entsteht in weniger guter Ausbeute beim Erhitzen von Curcumaöl mit Salzsäure im Rohr oder beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (R., L., ST., *B.* 42, 2517, 2520). Zur Reinigung verwandelt man das Keton in die Bisulfitverbindung und das Semicarbazon (R., L., ST.). — Scharf ingwerartig riechendes Öl. Kp_9: 121°; Kp_{12}: 126° (R., W.; R., Privatmitt.). D_4^{20}: 0,9618 (R., W.). n_D: 1,5053; $[\alpha]_D^{20}$: + 80,55° (R., L., ST.). Ist mit Wasserdampf etwas flüchtig (R., L., ST.). — Färbt sich im Licht bald gelb (R., L., ST.). Wird durch Natriumhypobromit zu rechtsdrehender β-p-Tolyl-buttersäure (Curcumasäure; Syst. No. 944) oxydiert; daneben entsteht eine geringe Menge einer Säure vom Schmelzpunkt 150—151°, die beim Erwärmen mit $KMnO_4$-Lösung Terephthalsäure liefert (R., *B.* 40, 4909; R., ST., *B.* 43, 3468; vgl. a. R., W.). Liefert mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung bei 50° Terephthalsäure; bei Zimmertemperatur wurden außerdem noch Methyl-p-tolyl-keton, 4-Acetyl-benzoesäure und aliphatische Säuren erhalten (R., *B.* 40, 4909; R., ST., *B.* 43, 3465). Liefert mit Benzaldehyd Benzalcurcumon (Syst. No. 654); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden (R.; R., L., ST.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 92°, das p-Brom-phenylhydrazon bei 71° (R., L., ST., *B.* 42, 2519).

Oxim $C_{13}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Dickflüssiges grünliches Öl. Kp_{11}: 159° (RUPE, *B.* 40, 4909; R., LUKSCH, STEINBACH, *B.* 42, 2519); Kp_{12}: 165—166° (R., WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 668).

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 668; vgl. a. R., LUKSCH, STEINBACH, *B.* 42, 2519). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

14. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-isoamyl-benzol, 4-Isoamyl-benzaldehyd*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Entsteht beim Kochen von 4-Isoamyl-benzylchlorid mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Hexamethylentetramin-Lösung (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* 1914 I, 589; *Frdl.* 11, 197). — Kp_{25}: 140—144°.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 215° bis 216° (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* 1914 I, 589; *Frdl.* 11, 197).

15. ***4-Isovaleryl-toluol, Isobutyl-p-tolyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-p-tolyl-butan*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 335)*. *B.* Beim Leiten von p-Toluylsäure und Isovaleriansäure über ThO_2 bei 460—470° (SENDERENS, *C. r.* 152, 91; *Bl.* [4] 9, 950; *A. ch.* [8] 28, 333). — Kp_{758}: 259° (korr.). D_4^0: 0,9707.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 212° (SENDERENS, *C. r.* 152, 91; *Bl.* [4] 9, 950; *A. ch.* [8] 28, 333).

16. ***4¹-Oxo-1-äthyl-4-butyl-benzol, 1-Äthyl-4-butyryl-benzol, Propyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-äthyl-phenyl]-butan, 4-Äthyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

[α-Brom-propyl]-[4-äthyl-phenyl]-keton $C_{12}H_{15}OBr = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylbenzol, α-Brom-buttersäurebromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* 1912 II, 116). — Kp_7: 152—154°.

17. ***1¹-Oxo-1-propyl-4-isopropyl-benzol, 4-Isopropyl-1-propionyl-benzol, 4-Isopropyl-propiophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4-Isopropyl-1-[α-brom-propionyl]-benzol, α-Brom-4-isopropyl-propiophenon $C_{12}H_{15}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. Vgl. hierüber KUNCKELL, *C.* 1912 I, 1557.

18. ***4¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-butyl-benzol, 1.2-Dimethyl-4-butyryl-benzol, 3.4-Dimethyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1.2-Dimethyl-4-[α-brom-butyryl]-benzol, α-Brom-3.4-dimethyl-butyrophenon $C_{12}H_{15}OBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Xylol, α-Brom-buttersäurebromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* 1912 II, 116). — Reizt die Schleimhäute. Gelbliche Flüssigkeit. Kp_8: 157—160°.

19. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-butyl-benzol, 1.4-Dimethyl-2-butyryl-benzol, 2.5-Dimethyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1.4-Dimethyl-2-[α-brom-butyryl]-benzol, α-Brom-2.5-dimethyl-butyrophenon $C_{12}H_{15}OBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Xylol, α-Brom-buttersäurebromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* 1912 II, 116). — Kp_{16}: 159—161°.

20. ***2³-Oxo-1.4-dimethyl-2-butyl-benzol, [2.5-Dimethyl-benzyl]-aceton*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2¹.2²-Dibrom-2³-oxo-1.4-dimethyl-2-butyl-benzol, 2.5-Dimethyl-benzalaceton-dibromid $C_{12}H_{14}OBr_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-benzal-aceton und Brom in Chloroform (GATTERMANN, *A.* **393**, 221). — Blätter (aus Alkohol). F: 128°.

21. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-butyl-benzol, 1.5-Dimethyl-2-butyryl-benzol, Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1.5-Dimethyl-2-[α-brom-butyryl]-benzol, α-Brom-2.4-dimethyl-butyrophenon $C_{12}H_{15}OBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, α-Brom-butyrylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** II, 116). — Kp_{17}: 167—172°.

22. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-4-isopropyl-benzol, 2-Acetyl-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

2-Chloracetyl-p-cymol, ω-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon, Chlormethyl-carvacryl-keton $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 336)*. Diese Konstitution dürfte der von KUNCKELL (*C.* **1913** I, 1768) als 3-Chloracetyl-p-cymol beschriebenen Verbindung zukommen, da sie analog der als 2-Acetyl-p-cymol (*Hptw. Bd. VII, S. 336*; vgl. a. dessen Homologe, z. B. *Hptw. Bd. VII, S. 339, 342*) aufgefaßten Verbindung dargestellt wurde. — *B.* Aus p-Cymol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 18—20°.

23. ***5¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-5-propyl-benzol, 5-Propionyl-pseudocumol, Äthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethyl-propiophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 337)*. Liefert beim Erhitzen mit festem, farblosem Schwefelammonium im Autoklaven eine geringe Menge eines Öles, in welchem wahrscheinlich 1.2.4-Trimethyl-5-propyl-benzol vorliegt, ferner β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-propionsäureamid und Spuren von β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-propionsäure (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 389).

24. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2.5-diäthyl-benzol, 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetyl-benzol, 2.5-Dimethyl-4-äthyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 39). — Prismen. F: 30—31°. Kp_{19}: 145—147°. D^{20}: 0,9832. n_D^{20}: 1,5352. — Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr auf 150—160° entsteht Pyromellitsäure; beim Erwärmen mit weniger Salpetersäure auf 140—150° wurde daneben einmal 2.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4) erhalten. Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 1.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-benzol.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 175° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 41).

7. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-heptyl-benzol, n-Hexyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-heptan*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$ *(S. 337)*. *B.* Durch Überleiten von Benzoesäure und Önanthsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834). Durch Oxydation von n-Hexyl-phenyl-carbinol mit Chromschwefelsäure (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 603). — Kp_{20}: 160°; Kp: 277° (C.), 273—275° (S., M.). n_D: 1,505 (C.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° zu n-Heptyl-benzol reduziert (S., M.). — Physiologische Wirkung: C. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 127—128° (C.).

Semicarbazon $C_{14}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119° (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 603). Löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser.

2. ***1⁷-Oxo-1-n-heptyl-benzol, η-Oxo-α-phenyl-heptan, ζ-Phenyl-önanthol*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot [CH_2]_6\cdot CHO$. *B.* Man reduziert das Natriumsalz des η-Nitro-α-phenyl-heptans mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure und verseift das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 401). — Kp_9: 155—159°. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 68—70°.

3. ***Isoamylbenzylketon, ε-Oxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 337)*. *B.* Entsteht beim Leiten von Phenylessigsäure mit Isocapronsäure über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 221).

4. ***Isobutyl-β-phenäthyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{18}O$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phenyl-propionsäure und 3 Mol Isovaleriansäure in Gegenwart von ThO_2 bei 440° (SENDERENS, *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 952; *A. ch.* [8] **28**, 327). — Kp_{760}: 268,5° (korr.). D_4^0: 0,9619.

5. ***γ-Benzoyl-hexan, α-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-pentan, ω-Äthyl-ω-propyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrophenon bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und Propyljodid in Benzol (DUMESNIL, *C. r.* **153**, 112; *A. ch.* [9] **8**, 76). — Riecht angenehm. Kp: 257°; Kp_{19}: 138°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{25}: 150° (DUMESNIL, *A. ch.* [9] **8**, 78).

6. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-pentan, ω.ω-Dimethyl-ω-propyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon $C_{13}H_{17}OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Isopropylphenylketon bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und Trimethylenchlorobromid in Toluol (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1641; H., RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 11). — Kp_{11}: 165°. — Liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 3.3-Dimethyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin (H., R.-L.).

ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-brom-propyl]-acetophenon $C_{13}H_{17}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. Vgl. hierüber Haller, Bauer, *C. r.* **152**, 1639.

7. ***ε-Oxo-β.δ-dimethyl-α-phenyl-pentan, α.γ-Dimethyl-δ-phenyl-n-valeraldehyd*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man reduziert ε-Nitro-β.δ-dimethyl-α-phenyl-pentan mit Zinnchlorür und Salzsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 269). — Kp_{20}: 151—156°.

8. ***γ-Oxo-β.δ-dimethyl-β-phenyl-pentan, α.α.α'.α'-Tetramethyl-α-phenyl-aceton*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-2.4-dimethyl-pentanon-(3) und Phenylmagnesiumbromid (UMNOWA, Ж. **45**, 882; *C.* **1913** II, 1478). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{18}: 118—119°; Kp: 243—244°. — Einw. von PBr_5 s. u.

Verbindung $C_{13}H_{17}OBr$. *B.* Durch Umsetzung von γ-Oxo-β.δ-dimethyl-β-phenyl-pentan mit PBr_5 bei 50—60° (UMNOWA, Ж. **45**, 882; *C.* **1913** II, 1478). — Alkoholhaltige Prismen (aus Alkohol). F: 64—65°.

9. ***4¹-Oxo-1-isopropyl-4-butyl-benzol, 1-Isopropyl-4-butyryl-benzol, 4-Isopropyl-butyrophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

[α-Brom-propyl]-[4-isopropyl-phenyl]-keton, α-Brom-4-isopropyl-butyrophenon $C_{13}H_{17}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cumol, α-Brom-buttersäure-bromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** II, 116). — Gelbliches Öl. Kp_8: 153—160°.

10. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol, 2-Propionyl-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-propiophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2-[α-Brom-propionyl]-p-cymol, α-Brom-2-methyl-5-isopropyl-propiophenon $C_{13}H_{17}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. Diese Konstitution dürfte der von KUNCKELL (*C.* **1912** I, 1557) als α-Brom-3-methyl-6-isopropyl-propiophenon beschriebenen Verbindung zukommen, da sie analog der als 2-Propionyl-cymol (*Hptw. Bd. VII, S. 339*; vgl. a. dessen Homologe, z. B. *Hptw. Bd. VII, S. 336, 342*) aufgefaßten Verbindung dargestellt wurde. — *B.* Aus p-Cymol, α-Brom-propionylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1557). — Kp_{30}: 166—172°.

11. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-propyl-4-isopropyl-benzol, 3-Propionyl-p-cymol, 3-Methyl-6-isopropyl-propiophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3-[α-Brom-propionyl]-p-cymol, α-Brom-3-methyl-6-isopropyl-propiophenon $C_{13}H_{17}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. Vgl. hierzu den vorangehenden Artikel.

12. ***5¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-5-butyl-benzol, 1.2.4-Trimethyl-5-butyryl-benzol, Propyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethyl-butyrophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrylchlorid, Pseudocumol und $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 391). — Beim Erhitzen mit farblosem, trocknem Schwefelammonium im Autoklaven auf 200° erhält man eine geringe Menge γ-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-buttersäureamid und Spuren von γ-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-buttersäure.

13. ***1.2.4-Trimethyl-5-isobutyryl-benzol, Isopropyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethyl-isobutyrophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid, Pseudocumol und $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 392). — Beim Erhitzen mit farblosem, trocknem Schwefelammonium im Autoklaven entsteht eine sehr geringe Menge β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-isobuttersäureamid.

8. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{20}O$.

1. **1^1-Oxo-1-n-octyl-benzol, n-Heptyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-octan** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ *(S. 341)*. *B.* Durch Überleiten von Benzoesäure und n-Caprylsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834). — F: 22°. Kp: 285—290°. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° zu n-Octyl-benzol reduziert.

2. **γ-Oxo-β.β-dimethyl-ζ-phenyl-hexan, tert.-Butyl-[γ-phenyl-propyl]-keton** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

tert.-Butyl-[γ-brom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton $C_{14}H_{18}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig auf 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetyl-cyclopropan (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1703). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 66—67°. — Ist wenig beständig. Wird durch Methanol in der Kälte langsam, schneller beim Kochen zersetzt. Bei Einw. von Kaliumacetat in Methanol unter Kühlung entsteht β-Nitro-δ-oxo-ε.ε-dimethyl-α-phenyl-α-hexylen.

3. **γ-Methyl-γ-benzoyl-hexan, α-Oxo-β-methyl-β-äthyl-α-phenyl-pentan, ω-Methyl-ω-äthyl-ω-propyl-acetophenon** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 341)*. *B.* Aus ω-Methyl-ω-propyl-acetophenon durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und Äthyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 393).

ω-Methyl-ω-äthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon $C_{14}H_{19}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenon bei nacheinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Trimethylenchlorobromid (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 17). — Kp_{14}: 175—180° (teilweise Zers.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 3-Methyl-3-äthyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin.

4. **γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-hexan, tert.-Butyl-[β-phenyl-propyl]-keton** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

tert.-Butyl-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzalpinakolin, Nitromethan und Natriummethylat in Methanol (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1699). — Platten (aus Methanol). F: 74°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Einw. von Brom s. u.

tert.-Butyl-[α-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton $C_{14}H_{18}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form entstehen nebeneinander bei Einw. von Brom auf tert.-Butyl-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1699). Die höherschmelzende Form entsteht auch beim Kochen der niedrigerschmelzenden Form mit einer geringen Menge Kaliumacetat in Methanol (K., R., *Am. Soc.* **41**, 1700). — Nadeln (aus Methanol). F: 143—144°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, leichter in Chloroform und CCl_4, leicht in Aceton. — Beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol entsteht 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetyl-cyclopropan.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Platten (aus Methanol). F: 74—75° (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1700). Leichter löslich in Methanol als die höherschmelzende Form. — Beim Kochen mit wenig Kaliumacetat in Methanol entsteht die höherschmelzende Form. Beim Kochen mit größeren Mengen Kaliumacetat in Methanol erhält man 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetyl-cyclopropan.

5. **2^1-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-butyl-benzol, 2-Butyryl-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-butyrophenon** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

2-[α-Brom-butyryl]-p-cymol, α-Brom-2-methyl-5-isopropyl-butyrophenon $C_{14}H_{19}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Diese Konstitution dürfte der von KUNCKELL (*C.* **1912** II, 116) als α-Brom-3-methyl-6-isopropyl-butyrophenon beschriebenen Verbindung zukommen, da sie analog der als 2-Butyryl-p-cymol *(Hptw. Bd. VII, S. 342*; vgl. a. dessen Homologe, z. B. *Hptw. Bd. VII, S. 336, 339)* aufgefaßten Verbindung dargestellt wurde. — *B.* Aus p-Cymol, α-Brom-butyrylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1912** II, 116). — Kp_8: 152—155°.

6. **3^1-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-3-butyl-benzol, 3-Butyryl-p-cymol, 3-Methyl-6-isopropyl-butyrophenon** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

3-[α-Brom-butyryl]-p-cymol, α-Brom-3-methyl-6-isopropyl-butyrophenon $C_{14}H_{19}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. Vgl. hierüber den vorangehenden Artikel.

7. ***1.2.4-Trimethyl-5-isovaleryl-benzol, 5-Isovaleryl-pseudocumol, Isobutyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylchlorid, Pseudocumol und $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 392). — Gelbliches Öl. Kp: 282°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit farblosem, festem Schwefelammonium im Autoklaven auf 180° erhält man eine geringe Menge einer Verbindung vom Schmelzpunkt 158°. — Das Phenylhydrazon zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

8. ***2¹-Oxo-1.2.3.5-tetraäthyl-benzol, 1.3.5-Triäthyl-2-acetyl-benzol, 2.4.6-Triäthyl-acetophenon*** $C_{14}H_{20}O = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$.

1.3.5-Triäthyl-2-chloracetyl-benzol, ω-Chlor-2.4.6-triäthyl-acetophenon $C_{14}H_{19}OCl = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1.3.5-Triäthyl-benzol, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, *C.* **1913** I, 1768). — Kp_{20}: 215°.

9. ***2.2-Dimethyl-3-[δ-oxo-β-pentenyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptan, ω-[γ-Oxo-α-butenyl]-camphen*** $C_{14}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem ω-Formyl-camphen und Aceton bei Gegenwart von Natriumäthylat (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 348). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 160°. D^{15}: 0,980. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Ist gegen Chromschwefelsäure und Hypochlorit-Lösung beständig. Gibt keine Verbindung mit $NaHSO_3$.

```
H2C·CH·C(CH3)2
 |  CH2  |
H2C·CH·C:CH·CH:CH·CO·CH3
```

Semicarbazon $C_{15}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2C_7H_8:CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 220—221° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 349). — Ist sehr lichtempfindlich.

9. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{22}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-nonyl-benzol, n-Octyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-nonan*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Überleiten von Benzoesäure und Pelargonsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834). — Krystalle. F: 46°. Kp: 298—300°. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° zu n-Nonyl-benzol reduziert.

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 115° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834).

2. ***Isobutyl-[δ-phenyl-butyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-ϑ-phenyl-octan*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

β.γ.ε.ζ.η.ϑ-Hexabrom-δ-oxo-β-methyl-ϑ-phenyl-octan $C_{15}H_{16}OBr_6 = C_6H_5\cdot [CHBr]_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus der niedrigschmelzenden Form des ε-Oxo-η-methyl-α-phenyl-α.γ.ζ-octatriens und Brom in CS_2 (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1676). — Krystalle (aus Eisessig). F: 160°.

3. ***α-Oxo-β.β.ε-trimethyl-α-phenyl-hexan, ω.ω-Dimethyl-ω-isoamyl-acetophenon*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-phenyl-keton durch nacheinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Isoamyljodid (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 303). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{16}: 150—151° (korr.). D_4^{20}: 0,9361. n_D^{20}: 1,5007. — Bei Einw. von Natriumamid in siedendem Toluol erhält man Benzol und α.α.δ-Trimethyl-n-capronsäureamid.

Oxim $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 131° (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 304).

4. ***α-Oxo-β.β-diäthyl-α-phenyl-pentan, ω.ω-Diäthyl-ω-propyl-acetophenon*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

ε-Chlor-α-oxo-β.β-diäthyl-α-phenyl-pentan, ω.ω-Diäthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon $C_{15}H_{21}OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Vgl. hierüber HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **3**, 20.

5. ***γ-Oxo-β.β.δ.δ-tetramethyl-α-phenyl-pentan, Pentamethyl-benzyl-aceton*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Äthyl-β-phenäthyl-keton durch viermalige Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Methyljodid in Äther und Benzol (HALLER, *C. r.* **154**, 558; H., BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 407). — Kp_{14}: 139—144°. — Beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol erhält man Isobutylbenzol und Trimethylacetamid (H., *C. r.* **154**, 558; H., B., *A. ch.* [8] **28**, 407; [9] **1**, 27). Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Semicarbazid oder Phenylhydrazin.

6. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-n-hexyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-hexan*** $C_{15}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert Propyl-[4-isopropyl-styryl]-keton mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung bei 5—10° (WARUNIS, LEKOS, *B.* **43**, 658). — Kp_{12}: 155—160°.

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (WARUNIS, LEKOS, *B.* **43**, 658).

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-hexan, Propyl-[4-isopropyl-styryl]-keton-dibromid $C_{15}H_{20}OBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-[4-isopropyl-styryl]-keton und Brom in Eisessig (WARUNIS, LEKOS, *B.* **43**, 656). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125°. Löslich in Eisessig und Methanol.

7. ***1-Isopropyl-4-[β-acetyl-butyl]-benzol, β-Oxo-γ-[4-isopropyl-benzyl]-pentan*** $C_{15}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert α-Äthyl-α-[4-isopropyl-benzal]-aceton mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung bei 5—10° (WARUNIS, LEKOS, *B.* **43**, 659). — Kp_{14}: 159—161°.

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 135° (WARUNIS, LEKOS, *B.* **43**, 660).

8. ***1.1.3-Triallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{15}H_{22}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\\ CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1.3-Diallyl-cyclohexanon-(2) bei nacheinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 147—148° (korr.). — Bildet kein Oxim.

9. ***2.2-Dimethyl-3-[δ-oxo-β-hexenyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptan, ω-[γ-Oxo-α-pentenyl]-camphen*** $C_{15}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem ω-Formyl-camphen und Methyläthylketon bei Gegenwart von Natriumäthylat (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 350). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 172—175°. D^{15}: 0,968. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt keine Verbindung mit $NaHSO_3$.

$$\begin{matrix}H_2C—CH—C(CH_3)_2\\ |\quad CH_2 \quad |\\ H_2C—CH—C:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3\end{matrix}$$

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2C_7H_8:CH\cdot CH:CH\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Äthylacetat). F: 209—210° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 351). — Ist sehr lichtempfindlich.

10. ***Gurjunenketon*** $C_{15}H_{22}O$. *B.* Durch Oxydation von β-Gurjunen (Ergw. Bd. V, S. 225) mit Chromsäure oder Permanganat (SEMMLER, JAKUBOWICZ, *B.* **47**, 1146; vgl. a. DEUSSEN, *A.* **369**, 57; **374**, 108; D., PHILIPP, *Ch. Z.* **34**, 922). — F: 43°; Kp_{10}: 163—166°; D^{20}: 1,017; n_D: 1,527; α_D: +123° (unterkühlt) (S., J.). — Wird von CrO_3 in Eisessiglösung weder in der Kälte, noch beim Erhitzen auf etwa 90° wesentlich angegriffen (D., *A.* **374**, 109). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Gurjunenalkohol (Ergw. Bd. VI, S. 276) (S., J.).

Oxim $C_{15}H_{23}ON = C_{15}H_{22}:N\cdot OH$. Amorph, hellgelb. Kp_{12}: 204° (DEUSSEN, *A.* **374**, 109).

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = C_{15}H_{22}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 234° (DEUSSEN, *A.* **369**, 57; **374**, 108; D., PHILIPP, *Ch. Z.* **34**, 922), 237° (SEMMLER, JAKUBOWICZ, *B.* **47**, 1146). $[\alpha]_D$: +317° (in 66%iger wäßriger Chloralhydrat-Lösung) (D., *A.* **374**, 108). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Rohr auf 160° β-Gurjunen (S., J., *B.* **47**, 1148).

11. ***Aldehyd*** $C_{15}H_{22}O$ ***aus Costol.*** *B.* Aus Costol (Ergw. Bd. VI, S. 276) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 2688). — Kp_{15}: 164—165°. D^{22}: 0,9541. n_D: 1,5065. $[\alpha]_D$: +24°.

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = C_{15}H_{22}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 217—218° (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 2688).

10. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{24}O$.

1. ***1-Methyl-3-[β.ζ-dimethyl-α.ζ (oder α.ε)-heptadienyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{16}H_{24}O = CH_2:C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\ CH_2——CO\end{matrix}>CH$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\ CH_2——CO\end{matrix}>CH$. *B.* Aus Citral-bis-acetessigester beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **97**, 331). — Öl. Kp_{15}: 197° bis 198°. $D_4^{16,5}$: 0,932. $n_D^{16,5}$: 1,5097. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-3-[β.ζ-dimethyl-α.ζ (oder α.ε)-heptadienyl]-cyclohexanol-(5). Addiert 3 Mol Brom.

2. ***1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{16}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\text{——}C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1-Methyl-1.3-diallyl-cyclohexanon-(2) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{15}: 150° (korr.). — Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanol-(2); bei Reduktion mit Wasserstoff und Nickel in Alkohol erhält man 1-Methyl-1.3.3-tripropyl-cyclohexanon-(2) (C., *C. r.* **159**, 76). Bildet kein Oxim.

3. ***4-Methyl-1.1.3-triallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{16}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\\ CH_2\text{———}C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{matrix}>CO$[1]. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-diallyl-cyclohexanon-(3) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1902). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{16}: 154—155° (korr.). — Bildet kein Oxim.

4. ***3-Methyl-1.1.5-triallyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{16}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\\ CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1-Methyl-3.5-diallyl-cyclohexanon-(4) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1902). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 154—155° (korr.). — Bildet kein Oxim.

5. ***1.4-Dimethyl-1.3.3-triallyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{16}H_{24}O$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{——}C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\ H_2C\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\end{matrix}>CO$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.3-Dimethyl-1.4-diallyl-cyclopentanon-(5) oder 2.4-Dimethyl-1.1-diallyl-cyclopentanon-(5) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Allyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1622). — Kp_{15}: 140—141° (korr.). D_4^{20}: 0,9179. n_D^{20}: 1,4841. $[\alpha]_D^{20}$: +73° 11'. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkoh. Lösung bei ca. 60° zu 1.4-Dimethyl-1.3.3-tripropyl-cyclopentanon-(2) reduziert (H., C., *C. r.* **158**, 1741).

6. ***4-Methyl-1-isopropyl-2.2-diallyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Diallylthujon*** $C_{16}H_{24}O$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}C[CH(CH_3)_2]\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\ HC\text{—}CH(CH_3)\text{——}CO\end{matrix}$[1]. *B.* Aus Allylthujon (*Hptw. Bd. VII, S. 170*) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und Allyljodid in siedendem Toluol (HALLER, *C. r.* **157**, 966). — Kp_{18}: 147,5—148,5° (korr.). D_4^{20}: 0,9352. n_D^{20}: 1,4850. — Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und Allyljodid in siedendem Xylol entsteht Triallylthujon (S. 204).

7. ***1.7.7-Trimethyl-3.3-diallyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3.3-Diallyl-d-campher, a.a-Diallyl-d-campher*** $C_{16}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus *a*-Allyl-d-campher durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und Allyljodid in siedendem Äther (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 210). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 155°. D_0^0: 0,982. $[\alpha]_D^{17}$: +148° (in Alkohol; c = 5,4), +152° 22' (in Alkohol; c = 16). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 3.3-Diallyl-borneol. Einw. von Natriumamid s. u.

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CO\\ \quad C(CH_3)_2\\ H_2C\text{—}CH\text{——}C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{matrix}$$

Verbindung $C_{16}H_{27}ON$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2\\ C(CH_3)_2\\ H_2C\text{—}CH\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{matrix}$ oder

$\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)<\begin{matrix}CO\text{—}NH\\ CH_2\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3-Diallyl-d-campher mit Natriumamid in Toluol auf 120° und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 213). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 212°. $[\alpha]_D^{18}$: +39° 54' bis 40° 30' (in Alkohol; c = 8,4 bis 8,5). — Einw. von salpetriger Säure: H., L.

11. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{26}O$.

1. ***γ-Oxo-β.β-dimethyl-δ-äthyl-δ-benzyl-hexan, a.a.a-Trimethyl-a'.a'-diäthyl-a'-benzyl-aceton, ω.ω-Diäthyl-ω-benzyl-pinakolin*** $C_{17}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-4-äthyl-hexanon-(3) bei nacheinanderfolgender

[1]) Vgl. die Anm. 2 auf S. 8.

Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in siedendem Toluol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **29**, 333). — Kp_{15}: 152—154°. — Bildet weder ein Oxim noch ein Semicarbazon. Wird durch Natriumamid in siedendem Xylol unter Bildung von Pivalinsäureamid, γ-Benzyl-pentan (?) und Diäthyl-benzyl-acetamid (?) gespalten (H., B., *A. ch.* [9] **1**, 28).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[cyclohexyl-methylen]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Hexahydrobenzyliden-d-campher, α-Hexahydrobenzal-d-campher*** $C_{17}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 43). — Prismen (aus Gasolin). F: 46—48°. Kp_{11}: 171—173°. $[\alpha]_D^{20}$: +128,13° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol: R., I.; R., *A.* **409**, 332. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CO \\ \quad\;|\;\; C(CH_3)_2 \;| \\ H_2C\cdot CH\text{——}C{:}CH\cdot HC\!<\!{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH_2 \end{array}$$

12. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{28}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-dodecyl-benzol, Laurylbenzol, n-Undecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-dodecan*** $C_{18}H_{28}O = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$ *(S. 345)*. *B.* Durch Überleiten von Benzoesäure und Laurinsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834). — F: 46° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2772), 47° (S., M.). Kp_{21}: 222—223°; $D_4^{22,3}$: 0,8969; $n_\alpha^{22,4}$: 1,4815; $n_D^{22,4}$: 1,4850; $n_\beta^{22,4}$: 1,4943 (v. AU.).

2. ***[β-Acetyl-n-decyl]-benzol, Methyl-[α-benzyl-n-nonyl]-keton, α-Phenyl-β-acetyl-decan*** $C_{18}H_{28}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$.

[α-Chlor-β-acetyl-n-decyl]-benzol, Methyl-[α-(α-chlor-benzyl)-n-nonyl]-keton $C_{18}H_{27}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein molekulares Gemisch aus Methyl-n-nonyl-keton und Benzaldehyd (SCHULTZ, MEYER, *B.* **43**, 1861). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. — Beim Erwärmen auf dem Wasserbad wird Chlorwasserstoff abgespalten. Durch Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge entsteht Methyl-[α-benzal-n-nonyl]-keton.

13. 2-Methyl-5-isopropyl-1.1.5-triallyl-cyclohexanon-(6), 2.2.4-Triallyl-p-menthanon-(3), 2.2.4-Triallyl-menthon $C_{19}H_{30}O$ =

$$CH_3\cdot HC\!<\!{C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2\cdot CO \atop CH_2\text{————————}CH_2}\!>\!C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CH(CH_3)_2.$$

Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 2.2-Diallyl-menthon (S. 112) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit je 1 Mol Natriumamid und Allyljodid in siedendem Xylol (HALLER, *C. r.* **156**, 1205). — Kp_{14}: 166—167°. $[\alpha]_D$: +6° 40′. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid.

14. 1¹-Oxo-1-n-tetradecyl-benzol, Myristylbenzol, n-Tridecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-tetradecan $C_{20}H_{32}O = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$.

B. Durch Überleiten von Benzoesäure und Myristinsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834). — Krystalle. F: 55,5°.

Semicarbazon $C_{21}H_{35}ON_3 = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$. Blättchen. F: 75° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 834).

15. 1¹-Oxo-1-n-hexadecyl-benzol, Palmitylbenzol, n-Pentadecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-hexadecan $C_{22}H_{36}O = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$

(S. 347). *B.* Man erhitzt Palmitinsäureamid und $C_6H_5\cdot MgI$ in Äther (RYAN, NOLAN, *C.* **1913** II, 2050). — Tafeln (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und warmem Alkohol.

Oxim $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74° (RYAN, NOLAN, *C.* **1913** II, 2050). Löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther.

16. 4¹-Oxo-1-methyl-4-n-hexadecyl-benzol, n-Pentadecyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-hexadecan $C_{23}H_{38}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$

(S. 347). *B.* Aus Palmitinsäureamid und p-Tolyl-magnesiumbromid in Äther (RYAN, NOLAN, *C.* **1913** II, 2050). — F: 60° (R., N.). Gemische mit Xylol, Chlorbenzol und Methylbenzoat

emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei tiefen Temperaturen ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, C. 1910 I, 2057; II, 65; vgl. a. LENARD, Ann. Phys. [N. F.] 51, 230 Anm. 1). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 54—55° (R., N.).

Semicarbazon $C_{24}H_{41}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 114,5° (RYAN, NOLAN, C. 1913 II, 2050). Unlöslich in Äther, kaltem Alkohol und Petroläther, löslich in Chloroform und Benzol.

17. 1¹-Oxo-1-n-octadecyl-benzol, Stearylbenzol, n-Heptadecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-octadecan $C_{24}H_{40}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ *(S. 347)*. *B.* Aus Stearinsäureamid und $C_6H_5 \cdot MgI$ in Äther (RYAN, NOLAN, C. 1913 II, 2050). Durch Überleiten von Benzoesäure und Stearinsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, C. r. 158, 834). — F: 59° (S., M.), 64° (R., N.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und kaltem Alkohol (R., N.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 54° (R., N.).

18. 4¹-Oxo-1-methyl-4-n-octadecyl-benzol, n-Heptadecyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-octadecan $C_{25}H_{42}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ *(S. 347)*. *B.* Aus Stearinsäureamid und p-Tolyl-magnesiumbromid in Äther (RYAN, NOLAN, C. 1913 II, 2050). — F: 66—67°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther.

19. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{46}O$.

S. 348, Z. 19 v. u. nach „***α-Cholestanon*** $C_{27}H_{46}O$" *schalte ein* „***und α-Chlorcholestanon*** $C_{27}H_{45}OCl$".

S. 348, Z. 18 v. u. nach „***β-Cholestanon*** $C_{27}H_{46}O$" *schalte ein* „***und β-Chlorcholestanon*** $C_{27}H_{45}OCl$".

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

1. 1²-Oxo-1-vinyl-benzol, Phenylketen, Oxostyrol $C_8H_6O = C_6H_5 \cdot CH:CO$. *B.* Entsteht aus Phenylchloressigsäurechlorid bei Einw. von Zink in absol. Äther (STAUDINGER, B. 44, 536). — Läßt sich aus Lösungen nicht isolieren. Polymerisiert sich beim Aufbewahren in Äther-Petroläther-Lösung zu 1.3-Diphenyl-cyclobutandion-(2.4) und anderen Produkten. Auch beim Verdampfen des Lösungsmittels erfolgt Polymerisation.

3-Nitro-phenylketen-methylimid $C_9H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C:N \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei m-Nitro-benzylcyanid (Syst. No. 941).

2. Oxo-Verbindungen C_9H_8O.

1. *1³-Oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-propylen, β-Phenyl-acrolein, Zimtaldehyd* $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$ *(S. 348)*. *V.* Im äther. Öl der Rinde von Cinnamomum mindanaense Elmer (BACON, C. 1911 I, 147). — *B.* Aus Zimtsäure-anilid beim Erwärmen mit PCl_5 in Toluol, Zufügen einer HCl-haltigen Lösung von $SnCl_2$ in Äther zu der äther. Lösung des entstandenen Zimtsäure-phenylimid-chlorids und folgender Destillation des hellbraunen krystallinen Reaktionsproduktes im Wasserdampfstrom (SONN, MÜLLER, B. 52, 1930). — Reinigung von käuflichem Zimtaldehyd über die Verbindung mit Salpetersäure: PFEIFFER, A. 376, 298; vgl. DUMAS, PÉLIGOT, A. ch. [2] 57, 322; A. 14, 65; MULDER, A. 34, 164. — Kp: 250—252° (geringe Zers.); Kp_{60}: 172°; Kp_5: 112° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 300). Kp_{12}: 126,5—127° (AUWERS, EISENLOHR, J. pr. [2] 84, 65). $D_4^{16,7}$: 1,0520; $n_\alpha^{16,7}$: 1,6120; $n_D^{16,7}$: 1,6235; $n_\beta^{16,7}$: 1,6553; $n_\gamma^{16,7}$: 1,6879 (AU., EI.). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 105, 2498; der alkoh. Lösung: PU.; KÖNIG, J. pr. [2] 88, 204. Emissionsspektrum von festen Lösungen (z. B. in Xylol, Chlorbenzol und Methylbenzoat) bei tiefer Temperatur bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: GOLDSTEIN, C. 1910 I, 2057; II, 65. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, A. ch. [8] 19, 50. Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, Bio. Z. 76, 107. Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, G. 47 II, 233. Potentialdifferenzen an der Grenze von Zimtaldehyd und wäßr. Salzlösungen: BEUTNER, Ph. Ch. 87, 406.

Bei längerer Belichtung von Zimtaldehyd entsteht ein harziges Polymerisationsprodukt, das bei 103° sintert und bei 115° schmilzt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1560; *R. A. L.* [5] **20** I, 882). Über Oxydation von Zimtaldehyd an der Luft vgl. PHILLIPS, *C.* **1914** II, 894. Zimtaldehyd liefert bei der elektrolytischen Reduktion in fast neutraler Lösung an Bleikathoden bei 20—30° γ-Phenyl-propylalkohol (LAW, *Soc.* **101**, 1030). Bei Einw. von 1 Mol Wasserstoff in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht Hydrozimtaldehyd neben geringen Mengen Zimtalkohol (SKITA, *B.* **48**, 1691; vgl. auch SK., *B.* **48**, 1489)[1]. Mit 2 Mol Wasserstoff in Essigsäure bei 3 Atmosphären Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bildet sich neben dem Hauptprodukt γ-Phenyl-propylalkohol wenig Propylbenzol, während Einw. von 5 Mol Wasserstoff unter ähnlichen Bedingungen zu γ-Cyclohexyl-propylalkohol führt (SK.). Nach VAVON (*C. r.* **154**, 361; *A. ch.* [9] **1**, 166) wird bei Einw. von 2 Mol Wasserstoff auf Zimtaldehyd in Äthylacetat bei Gegenwart von Platinschwarz γ-Phenyl-propylalkohol erhalten. Beim Behandeln von Zimtaldehyd mit H_2S_2 in CS_2 entsteht die Verbindung $2C_9H_8O + H_2S_2$ (S. 189); analoge Reaktion findet mit H_2S_3 statt (BUGGE, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 517). Bei Einw. von HCl auf eine Lösung von Zimtaldehyd und rohem Wasserstoffpersulfid in Benzol wird ein Harz erhalten, das beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und folgendem Zufügen von Dimethylsulfat eine Verbindung $C_{10}H_8S_4$ (?) (orangefarbene Nadeln; F: 98—99°) liefert (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 509). Zimtaldehyd liefert beim Behandeln mit PCl_5 unter Kühlung und folgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 110° bis 120° [α.β.γ.γ-Tetrachlor-propyl]-benzol (CLARKE, *Soc.* **97**, 898). Beim Kochen mit Mesityloxyd in alkoh. Kalilauge bilden sich α-und β-Form des Isopropyliden-cinnamal-acetons (GHOSH, *Soc.* **115**, 299). Bei Einw. von Phenylacetaldehyd in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad, entsteht das Lacton der δ-Oxy-β.γ-diphenyl-n-valeriansäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 265). Mit Desoxybenzoin in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat, Piperidin oder Diäthylamin bildet sich β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-butyraldehyd (M., *J. pr.* [2] **97**, 237), während beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung von Zimtaldehyd und Desoxybenzoin ms-[α-Chlor-cinnamyl]-desoxybenzoin entsteht (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* **115**, 824). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 126. Beim Behandeln von Zimtaldehyd mit Diacetylmonoxim und 25%igem Ammoniak in Alkohol entsteht die Verbindung

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N\!=\!\!=\!\!=C\cdot CH_3}{\diagdown N(OH)\cdot \overset{|}{C}(OH)\cdot CH_3}$$ (Syst. No. 3510) (DIELS, *B.* **51**, 972). Zimtaldehyd liefert beim Erhitzen mit Isovaleriansäureanhydrid und Natriumisovalerianat auf 150—155° neben öligen Produkten eine Verbindung vom Schmelzpunkt 145—147° (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG, *B.* **51**, 1072). Bei Einw. von Oxalylbromid entsteht Oxalsäure-bis-[α-brom-cinnamylester] (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1742). Zimtaldehyd kondensiert sich mit Malonsäure in Gegenwart von Aminosäuren oder Peptonen bei 37° zu Cinnamalmalonsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* 7, 54). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazobenzol in Methanol den Methyläther des 3-[α (oder β)-Oxy-β-phenyl-äthyl]-1.2-diphenyl-hydrazimethylens (Syst. No. 3508); in alkoh. Lösung bildet sich der Äthyläther (RASSOW, BURMEISTER, *J. pr.* [2] **84**, 255). Bei der Reaktion mit 2-Methyl-indol entsteht Styryl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3494) (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2145). Zimtaldehyd und Methylanilin reagieren in Gegenwart von konz. Salzsäure unter Bildung von Cinnamalanilin-chlormethylat $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_3)(C_6H_5)\cdot Cl$ (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 133 Anm. 21). Eine alkoh. Lösung von Zimtaldehyd und 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin liefert beim Zufügen von Überchlorsäure 6-Methoxy-1-cinnamal-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinium-perchlorat (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 221). — Bei Einw. von gärender Hefe auf Zimtaldehyd entsteht ein als Zimtalkohol angesprochenes Produkt (RÓNA, *Bio. Z.* **67**, 137).

S. 351, Z. 25 v. o. statt „B. **20**" *lies „B.* **17**".

Die Lösung von Zimtaldehyd in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (PFEIFFER, *A.* **383**, 110); nach ODDO, CASALINO (*G.* **47** II, 233) ist eine Lösung von Zimtaldehyd in Schwefelsäure weinrot. Farbreaktionen des Zimtaldehyds: VAN ECK, *C.* **1910** I, 1756. — Das p-Brom-phenylhydrazon schmilzt bei 143° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 538; *R. A. L.* [5] **19** II, 191), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 194° (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 640; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Colorimetrische Bestimmung von Zimtaldehyd in Ceylonzimt, Cassiazimt und Zimtblüten auf Grund der gelben bis blauen Färbung, die auftritt, wenn man die konz. Lösung von Zimtaldehyd in verd. Alkohol mit Schwefelsäure und Isobutylalkohol versetzt: v. FELLENBERG, *C.* **1916** I, 390. Zimtaldehyd läßt sich in Zimtölen durch Umsetzung mit Hydrazinsulfat und jodometrische Titration des Hydrazin-Überschusses bestimmen (LAUTENSCHLÄGER, *Ar.* **256**, 87). Zur gravimetrischen Bestimmung als Semioxamazon vgl. PHILLIPS, *C.* **1914** II, 894; *Gildem.-Hoffm.*, 3. Aufl., Bd. I [Miltitz 1928], S. 750.

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 291, 309.

$2C_9H_8O + SnCl_4$. Fast farbloses, krystallinisches Pulver. Schmilzt bei etwa 225—230°; leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol und Äther (PFEIFFER, *A.* **376**, 298). — $2C_9H_8O + SnBr_4$. F: ca. 195°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol (PF.). — $C_9H_8O + HNO_3$ *(S. 355)*. Farblose Krystalle. F: 60—61° (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 238). Ziemlich beständig. Wird von Wasser nur langsam gespalten. — $2C_9H_8O + H_2S_2$. *B.* Aus den Komponenten in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (BUGGE, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 517). Krystalle. Zersetzt sich gegen 37°. Wird durch Lösungsmittel zersetzt. — $2C_9H_8O + H_2S_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BU., BL.). Unbeständige Krystallmasse. Zersetzt sich gegen 35°. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. F: 66—67° (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 240). Unlöslich in Äther und Chloroform. Wird durch Wasser nur langsam zersetzt.

Cinnamylidendiacetat, Cinnamaldiacetat $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 354)*. *B.* Aus Zimtaldehyd und Acetanhydrid in Gegenwart von $SnCl_2$ oder $CuSO_4$ oder von $FeCl_3$ und Essigsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 120), sowie in Gegenwart von Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 857). Entsteht auch aus Zimtaldehyd beim Erwärmen mit einer Lösung von P_2O_5 in Acetanhydrid (BAKUNIN, *C.* **1917** II, 523). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 86° (W., SP.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (W., SP.). Liefert bei Einw. von Phenylhydrazin Zimtaldehydphenylhydrazon und N-Phenyl-N'-acetyl-hydrazin (W., SP.).

Salpetersäure-[α-oxy-cinnamylester] (Verbindung von Zimtaldehyd mit Salpetersäure) $C_9H_9O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot O\cdot NO_2$ *(S. 355)*. Ist als additionelle Verbindung des Zimtaldehyds aufzufassen (s. o.).

Oxalsäure-bis-[α-brom-cinnamylester] $C_{20}H_{16}O_4Br_2 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHBr\cdot O\cdot CO—]_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Oxalylbromid (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1742). — Krystalle (aus Benzol). F: 85—86°. Löslich in Äther. — Zersetzt sich bald an der Luft.

Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 356)*. Zur Auffassung als 2.4.5-Tristyryl-dihydroimidazol vgl. DELÉPINE, *C. r.* **126**, 648; *Bl.* [3] **19**, 270; BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **169**, 979. — Liefert beim Behandeln mit Jod und Soda ein harziges Produkt (B., R.).

Dicinnamalhydrazin, Zimtaldazin, „Cinnamalazin" $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 357)*. Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Semicarbazid in verd. Alkohol Zimtaldehydsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **32**, 760). Gibt mit Kaliumcyanat in Eisessig die Verbindung nebenstehender Konstitution (Syst. No. 4146); reagiert analog mit Phenylisocyanat bei 140—150° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1334). — Verbindung mit Styphninsäure $C_{18}H_{16}N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 176° (AGOSTINELLI, *G.* **48** I, 128).

```
          CH·CH:CH·C6H5
       N<    N———C·OH
       ||    |    ||
  HO·C———N<  N
          CH·CH:CH·C6H5
```

Adipinsäure-bis-cinnamalhydrazid, N.N'-Dicinnamal-adipinsäuredihydrazid $C_{24}H_{26}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus Adipinsäuredihydrazid und Zimtaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 6). — Pulver (aus Alkohol). F: 231—232°.

Zimtaldehyd-semicarbazon, Cinnamalsemicarbazid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 230). Aus Zimtaldazin beim Erhitzen mit 2 Mol Semicarbazid in verd. Alkohol (KNÖPFER, *M.* **32**, 760). — Blättchen (aus Wasser). F: 215—216° (Y., WIT.), 217° (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2898). Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Äther (Y., WIT.). Nach starker Belichtung nimmt die anfangs farblose Substanz im Dunkeln eine am Licht wieder verschwindende gelbe Färbung an; ultraviolettes Licht hat keinen Einfluß auf eine alkoh. Lösung des Semicarbazons (WIL., H., S.). — Liefert beim Erhitzen mit $FeCl_3$ und Alkohol im Rohr auf 135—140° 5-Oxy-3-styryl-1.2.4-triazol (*Hptw.*, Syst. No. 3877) (Y., WIT.). Bei Einw. von Natriumamalgam in verd. Alkohol bei 40—50° entsteht Hydrozimtaldehyd-semicarbazon (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 29). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig bildet sich Zimtaldehyd-phenylhydrazon (KN., *M.* **31**, 99). — $C_{10}H_{11}ON_3 + 2HCl$. Tieforangefarben. F: 80—83° (Zers.). Sehr unbeständig (WIL., H., S.). — $C_{10}H_{11}ON_3 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (WIL., H., S.).

Kohlensäure-bis-cinnamalhydrazid, Dicinnamalcarbohydrazid $C_{19}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. F: 205° (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **47**, 725). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Eine verd. Lösung von Chlorkalk färbt die alkoh. Lösung vorübergehend gelb.

Hydrazindicarbonsäure-bis-cinnamalhydrazid, Dicinnamal-hydrazodicarbonhydrazid $C_{20}H_{20}O_2N_6 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. F: 218° (STOLLÉ, *B.* **43**, 2469; vgl. dazu ST., KRAUCH, *B.* **47**, 724). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

l-Äpfelsäure-bis-cinnamalhydrazid, N.N'-Dicinnamal-l-äpfelsäuredihydrazid $C_{22}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Mikrokrystallines Pulver (aus Alkohol). F: 192° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 211). Schwer löslich in Alkohol.

d-Weinsäure-bis-cinnamalhydrazid, N.N'-Dicinnamal-d-weinsäuredihydrazid $C_{22}H_{22}O_4N_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbes Pulver. F: 218° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 217). Sehr wenig löslich in Alkohol.

4-Chlor-zimtaldehyd C_9H_7OCl = $C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und Acetaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Diäthylamin (STRAUS, *A.* **393**, 311). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 62—62,5°. Kp_{14}: 155—156°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe.

α-Chlor-zimtaldehyd, α-Chlor-β-phenyl-acrolein C_9H_7OCl = $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CHO$ *(S. 357)*. Wärmetönung beim Lösen von α-Chlor-zimtaldehyd, von Gemischen aus α-Chlor-zimtaldehyd und α-Brom-zimtaldehyd und von Mischkrystallen aus diesen Verbindungen in Benzol: NAGORNOW, Ж. **51**, 302; *C.* **1923** III, 651.

α-Brom-zimtaldehyd, α-Brom-β-phenyl-acrolein C_9H_7OBr = $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CHO$ *(S. 358)*. Wärmetönung beim Lösen von α-Brom-zimtaldehyd, von Gemischen aus α-Brom-zimtaldehyd und α-Chlor-zimtaldehyd und von Mischkrystallen aus diesen Verbindungen in Benzol: NAGORNOW, Ж. **51**, 303; *C.* **1923** III, 651.

3-Nitro-zimtaldehyd $C_9H_7O_3N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$ *(S. 358)*. Liefert bei Einw. von ω-Brom-acetophenon in Alkohol β-[3-Nitro-styryl]-α-benzoyl-äthylenoxyd (BODFORSS, *B.* **51**, 197).

Bis-[α-oxy-cinnamyl]-disulfid $C_{18}H_{18}O_2S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot S \cdot S \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei additionellen Verbindungen des Zimtaldehyds, S. 189.

Bis-[α-oxy-cinnamyl]-trisulfid $C_{18}H_{18}O_2S_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot S \cdot S \cdot S \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei additionellen Verbindungen des Zimtaldehyds, S. 189.

2. ***1¹-Oxo-1-allyl-benzol, Vinyl-phenyl-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-propylen, ω-Methylen-acetophenon*** C_9H_8O = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH_2$ *(S. 359)*. *B.* Aus 1¹.1³-Dimethoxy-1-propenyl-benzol (Ergw. Bd. VI, S. 461) beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (BEAUFOUR, *Bl.* [4] **13**, 356). Aus dem Dimethylacetal (s. u.) beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure bei 60—70° im Dunkeln (STRAUS, BERKOW, *A.* **401**, 142). — Kp_{20}: 117—118° (ST., BER.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren, auch im Dunkeln (ST., BER.) und in der Wärme (ST., BER.; BEAU.). Liefert mit PCl_5 in Benzol 1¹.1³-Dichlor-1-propenyl-benzol (ST., BER.). Liefert mit Phenylhydrazin 1.3-Diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3475) (KOHLER, *Am.* **42**, 387; SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2188; ST., BER., *A.* **401**, 143).

Dimethylacetal $C_{11}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 1³-Chlor-1¹-methoxy-1-allyl-benzol beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (STRAUS, BERKOW, *A.* **401**, 139). — Riecht gewürzartig. Kp_{12}: 85—86°. D_4^{15}: 0,9887. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung das Dimethylacetal des Äthyl-phenyl-ketons. Gibt beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure bei 60—70° im Dunkeln Vinyl-phenyl-keton. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure β-Methoxy-propiophenon. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

Diäthylacetal $C_{13}H_{18}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 1³-Chlor-1¹-äthoxy-1-allyl-benzol beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (STRAUS, BERKOW, *A.* **401**, 142). — Schwach riechende Flüssigkeit.

Trichlorvinyl-phenyl-keton $C_9H_5OCl_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und überschüssigem Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 103). — Angenehm riechendes, gelbes Öl. Kp_3: 138°. D_4^{20}: 1,3902. n_D^{20}: 1,5798. — Gibt mit Chlor im Sonnenlicht Pentachloräthyl-phenyl-keton (B., D., *R.* **32**, 104). Wird durch Alkalien in Trichloräthylen und Benzoesäure gespalten (B., D., *R.* **32**, 110).

Trichlorvinyl-[4-chlor-phenyl]-keton $C_9H_4OCl_4$ = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei gelindem Erwärmen (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 104). — Krystalle. F: 19°. Kp_{11}: 159°. — Liefert bei der Einw. von Chlor im Sonnenlicht Pentachloräthyl-[4-chlor-phenyl]-keton (B., D., *R.* **32**, 105). Wird durch Alkalien in Trichloräthylen und p-Chlor-benzoesäure gespalten (B., D., *R.* **32**, 110).

3. ***Methyl-phenyl-keten, α-Oxo-β-phenyl-α-propylen*** $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CO$. *B.* Bei der Einw. von feinverteiltem Zink auf α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid in Äther in CO_2-Atmosphäre in der Wärme (STAUDINGER, RUŽIČKA, *A.* **380**, 298). — Kp_{12}: 74°. — Polymerisiert sich bei sechsmonatigem Aufbewahren unter Luftausschluß zu 1.3-Dimethyl-1.3-diphenyl-cyclobutandion-(2.4) (ST., R., *A.* **380**, 287, 302). Liefert mit Wasser α-Phenyl-propionsäure, mit Anilin α-Phenyl-propionsäureanilid. Gibt mit Benzalanilin die Verbindungen I und II (Syst. No. 3187). Mit Chinolin entsteht „[Methyl-phenyl-keten]-Chinolin" (Syst. No. 3231).

I. $C_6H_5 \cdot HC$——$N \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CO$ II. $C_6H_5 \cdot HC$——$N \cdot C_6H_5$ / CO—$C(CH_3) \cdot C_6H_5$

4. ***1-Oxo-hydrinden, Indanon-(1), Hydrindon-(1), α-Hydrindon*** C_9H_8O, s. nebenstehende Formel *(S. 360)*. *B.* Aus 1-Isopropyliden-hydrinden, 1-Diphenylmethylen-hydrinden oder 1-[4-Methoxy-benzal]-hydrinden bei der Oxydation mit Ozon in Chloroform (COURTOT, *A. ch.* [9] **5**, 70). Durch Oxydation von 1-Oxy-hydrinden mit Chromsäuregemisch (WEISSGERBER, *B.* **44**, 1446). In geringer Menge beim Erhitzen von 1-Oxy-1-methyl-hydrinden mit Alkalien in Gegenwart von Methanol (v. BRAUN, *B.* **50**, 1659). Beim Kochen von 1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, 1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester [von GABRIEL, HAUSMANN (*B.* **22**, 2017) irrtümlich als β-[2-Cyan-phenyl]-propionsäureäthylester aufgefaßt] oder 1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-nitril mit verd. Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2274, 2278). — *Darst.* Man läßt auf dem Wasserbad eine Lösung von 50 g β-Phenyl-propionsäurechlorid in 100 g Petroläther zu 50 g $AlCl_3$ in wenig Petroläther hinzutropfen, erhitzt weiter bis zur Lösung der abgeschiedenen Krystallmasse und zersetzt mit Wasser (THIELE, WANSCHEIDT, *A.* **376**, 271; vgl. auch HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1475; INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 149). — F: 40°; Kp_{18}: 129°; $D_4^{44,8}$: 1,0940; $n_\alpha^{44,75}$: 1,5550; n_D^{44}: 1,561; $n_\beta^{44,75}$: 1,5766; $n_\gamma^{44,75}$: 1,5921 (v. AUWERS, *A.* **415**, 160). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure Hydrinden (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 682). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid 2-Methyl-hydrindon-(1) (nicht rein isoliert), bei weiterer Einw. von Natriumamid und Methyljodid 2.2-Dimethyl-hydrindon-(1) (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1475). Liefert mit Phthalaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge eine Verbindung $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (?) (Syst. No. 781), in siedender methylalkoholischer Kalilauge 2.3-Benzo-fluorenon (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 293; TH., WANSCHEIDT, *A.* **376**, 272). Liefert mit Phenylpropiolsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther 6-Phenyl-indeno-(1′.2′:2.3)-pyron (Formel I) (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1737). Gibt mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther Hydrindon-(1)-oxalylsäure-(2)-äthylester (R., *Soc.* **101**, 1734). Gibt mit Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin [Inden-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäureäthylester, mit Natriumcyanessigester Anhydro-bis-α-hydrindon (Syst. No. 656) und {2-[Inden-(1)-yl-(1)]-[inden-(1)-yl-(1)]}-cyanessigsäureäthylester (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 150). Liefert bei der Einw. von p-Nitroso-dimethylanilin und alkoh. Kalilauge 1-Oxo-2.3-bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden (Syst. No. 1769) und dunkelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 238° (R., *Soc.* **97**, 1445). Gibt mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Kalilauge 1-Oxo-2-[2-amino-benzal]-hydrinden und etwas Indeno-(1′.2′:2.3)-chinolin (Formel II) (Syst. No. 3090) (R., LEVY, *Soc.* **103**, 563), in verd. Salzsäure Indeno-(1′.2′:2.3)-chinolin (NOELTING, HERZBAUM, *B.* **44**, 2589). Liefert beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der Isatinsäure in Wasser Indeno-(1′.2′:2.3)-chinolin-carbonsäure-(4) (N., H.). Gibt mit Isatinchlorid [Inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C:C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3227) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 60; KALLE & Co., D. R. P. 227862; *C.* **1910 II**, 1641; *Frdl.* **10**, 547). — Liefert ein bei 234—235° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 106).

Semicarbazon $C_{10}H_{11}ON_3 = C_9H_8:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 361)*. F: 233° nach vorheriger Bräunung (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 106).

2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) $C_9H_4OCl_4 = C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>CCl_2$ *(S. 361)*. *B.* Aus Phenylpropiolsäure und PCl_5 bei 200—210° (CLARKE, *Soc.* **97**, 895). — F: 105°.

Oktachlor-hydrindon-(1), Perchlorhydrindon-(1) $C_9OCl_8 = C_6Cl_4<^{CCl_2}_{CO}>CCl_2$ *(S. 361)*. *B.* Aus 1.2.4.5.6.7.8.9-Oktachlor-3-oxo-8.9-dihydro-inden beim Erhitzen (ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* **394**, 22). — F: 113—114°.

2-Nitro-hydrindon-(1) $C_9H_7O_3N = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot NO_2$. *B.* Aus Phthalaldehyd und Nitromethan in Methanol und alkoh. Kalilauge (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 15). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). Beginnt von 117° an unter Zersetzung langsam zu schmelzen. 1 g löst sich in ca. 250 cm³ siedendem Ligroin; löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; löslich in warmem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und alkal. $KMnO_4$-Lösung. Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Eisessig + Salzsäure 2-Amino-hydrindon-(1). Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure 2-Nitro-1-acetoxy-inden (Ergw. Bd. VI, S. 300).

1.2-Dibrom-2-nitro-1-acetoxy-hydrinden $C_{11}H_9O_4NBr_2 = C_6H_4<^{CBr(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CH_2}>CBr\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-1-acetoxy-inden (Ergw. Bd. VI, S. 300) und Brom in Eisessig (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 17). — Krystalle (aus Ligroin). F: 136°.

5. ***2-Oxo-hydrinden, Indanon-(2), Hydrindon-(2), β-Hydrindon*** C_9H_8O, s. nebenstehende Formel *(S. 363)*. *Darst.* Man bewahrt eine Lösung von 20 g 2-Imino-1-cyan-hydrinden in 50 cm³ konz. Schwefelsäure 1 Stunde bei Zimmertemperatur auf, verdünnt dann mit der 6-fachen Menge Wasser und destilliert mit Wasserdampf (THORPE, *Pr. chem. Soc.* **27**, 129). — F: 59°; $D_4^{66,3}$: 1,0712; $n_\alpha^{66,3}$: 1,5328; $n_D^{66,3}$: 1,538; $n_\beta^{66,3}$: 1,5496 (v. AUWERS, *B.* **52**, 129). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (TH.). Gibt mit 2 Mol Salicylaldehyd in mit Chlorwasserstoff bei 0° gesättigtem Alkohol die Verbindung $C_{23}H_{14}O_2$ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2684) (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 562); reagiert analog mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (R., L.). Gibt mit Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin [Inden-(1)-yl-(2)]-cyanessigsäureäthylester und Anhydro-bis-β-hydrindon (Syst. No. 656) (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 157). Kondensiert sich mit p-Nitroso-dimethylanilin zu 2-Oxo-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl-imino]-hydrinden (?) (R., *Soc.* **99**, 797). Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 227862, 232369, 242220; *C.* **1910** II, 1641; **1911** I, 940; **1912** I, 306; *Frdl.* **10**, 547, 548.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}ON_3 = C_9H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 363)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.); schwer löslich in heißem Alkohol (THORPE, *C.* **1912** II, 191).

6. ***3-Oxo-8.9-dihydro-inden*** $C_9H_8O = \begin{matrix} HC{=}CH\cdot CH{-}CO \\ HC{=}CH\cdot CH{-}CH \end{matrix}{>}CH$.

1.2.4.5.6.7.8.9-Oktachlor-3-oxo-8.9-dihydro-inden C_9OCl_8 (Formel I). *B.* Aus der Verbindung (Formel II) (Syst. No. 673) beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt

I. $\begin{matrix} ClC{=}CCl\cdot CCl{-}CO \\ ClC{=}CCl\cdot CCl{-}CCl \end{matrix}{>}CCl$ II. $\begin{matrix} ClC\cdot CCl\cdot CCl{-}CO \\ \| \quad CO \quad | \\ ClC\cdot CCl\cdot CCl{-}CCl \end{matrix}{>}CCl$

(ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* **394**, 21). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzin). F: 123—124°. Leicht löslich in Benzol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Liefert beim Erhitzen für sich Perchlorhydrindon-(1), beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat Perchlorindon.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$.

1. ***1³-Oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-styryl-keton, Benzylidenaceton, Benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 364)*. *B.* Beim Umsetzen von Styrol mit Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $SnCl_4$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 180° (LANGLOIS, *C. r.* **168**, 1052). Bei der Einw. von Isopropylmagnesiumjodid auf überschüssigen Benzaldehyd, neben anderen Produkten (MARSHALL, *Soc.* **105**, 531; **107**, 521). Beim Leiten der Dämpfe von Zimtsäure und Essigsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 326). — Zur Darstellung aus Benzaldehyd und Aceton in Natronlauge vgl. KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 129 Anm.; Organic Syntheses **3** [New York 1923], S. 17. — Reinigung durch Wasserdampfdestillation: FROMM, HAAS, *A.* **394**, 291.

Kp_{13}: 133—134° (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 129 Anm.); Kp_9: 126—128° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 67). $D_4^{45,2}$: 1,0097 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2772); $D_4^{47,3}$: 1,0076 (AU., EI.); D_4^t zwischen 33,5° (1,0142) und 47,0° (1,0043): GETMAN, *Am.* **45**, 542; D_4^t zwischen 60,0° (0,9947) und 199,0° (0,8914): G., *Am.* **44**, 156. Oberflächenspannung zwischen 60,0° (38,53 dyn/cm) und 199,0° (24,37 dyn/cm): G., *Am.* **44**, 156. $n_\alpha^{25,0}$: 1,5792; $n_D^{25,0}$: 1,5887 (G., *Am.* **45**, 540); $n_\alpha^{45,9}$: 1,5747; $n_D^{45,9}$: 1,5836; $n_\beta^{45,9}$: 1,6100 (v. AU.); $n_\alpha^{47,3}$: 1,5730; $n_D^{47,3}$: 1,5824; $n_\beta^{47,3}$: 1,6062 (AU., EI.); Dispersion zwischen 33,5° und 47,0°: G., *Am.* **45**, 540. — Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol und Schwefelsäure: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *C.* **1917** II, 357. Elektrische Leitfähigkeit in alkoh. Natronlauge: HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 229.

Liefert bei der Oxydation mit Benzopersäure Benzalacetonoxyd $C_{10}H_{10}O_2$ (Syst. No. 2463) und Benzaldehyd (PRILESHAJEW, Ж. **44**, 638; *C.* **1912** II, 2092). Liefert bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther oder Äthylacetat (VAVON, *C. r.* **154**, 1706; *A. ch.* [9] **1**, 190) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (SMITH, *Soc.* **105**, 1706) Benzylaceton, bei der Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther oder Äthylacetat entsteht Methyl-β-phenäthyl-carbinol, mit 5 Mol Wasserstoff [γ-Oxy-butyl]-cyclohexan (V.). Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium oder von Platinschwarz: SALKIND, Ж. **50**, 30; *C.* **1923** III, 1391. Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Essigester, Alkohol und Wasser Benzylaceton und β.γ-Diphenyl-α.δ-diacetyl-butan (LAW, *Soc.* **101**, 1030). Gibt mit Ammoniumsulfid in Alkohol Duplobenzaldithioacetonamin (S. 194) und Duplobenzalacetonmonosulfid (S. 194), mit Natriumsulfid in Alkohol Duplobenzalacetonmonosulfid, mit Ammoniumpolysulfid in Alkohol Duplobenzalacetondisulfid (S. 194) (FROMM, HÖLLER, *B.* **40**, 2983; FR., HAAS, *A.* **394**, 291). Gibt bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin (KISHNER, Ж. **44**, 861; *C.* **1912** II, 1925). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 126. Benzalaceton gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $FeCl_3$ bei Zimmertemperatur das Acetat des 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)-ols-(5) (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 129). Liefert bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und $FeCl_3$ in Eisessig ein braunrotes Eisensalz, mit Benzalacetophenon, Essigsäureanhydrid und $FeCl_3$ das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diphenyl-6-styryl-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2395) (DILTHEY, *B.* **50**, 1010; D., FISCHER, *B.* **56**, 1012). Liefert mit Natrium-cyanacetamid in Alkohol eine Verbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ (s. u.), mit Cyanacetamid in Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin eine Verbindung $C_{13}H_{10}ON_2$ (s. u.) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1365). Kondensiert sich mit Benzal-m-toluidin in alkoh. Lösung zu α.α'-Diphenyl-N-m-tolyl-γ-piperidon (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 453). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in wäßr.-alkoholischer Natronlauge 2-Styryl-chinolin (v. ISMAILSKY, *J. pr.* [2] **85**, 91). Gibt bei der Einw. von Cyclohexylmagnesiumbromid γ-Oxo-α-cyclohexyl-α-phenyl-butan (KOHLER, BURNLEY, *Am.* **43**, 415). — Die Lösung von Benzalaceton in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (PFEIFFER, *A.* **383**, 110; REDDELIEN, *B.* **45**, 2908) und wird auf Zusatz von Salpetersäure hellgelb (R.). Benzalaceton liefert ein bei 155° (KNÖPFER, *M.* **31**, 108), 156° (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521) schmelzendes Phenylhydrazon.

S. 365, Z. 26 v. o. statt „Diphenylketon“ lies „Diphenylketen-Chinolin“.

$C_{10}H_{10}O + HNO_3$. *B.* Aus Benzalaceton und Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur (REDDELIEN, *B.* **45**, 2907). Zersetzliches hellgelbes Öl. — $2C_{10}H_{10}O + SnCl_4$. Sehr unbeständige hellgelbe Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). Färbt sich beim Erhitzen orange, dann rot; F: 120° (PFEIFFER, *A.* **376**. 303). Löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Benzol.

Verbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$. *B.* Aus Benzalaceton und Natrium-cyanacetamid in Alkohol (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1365). — F: 257—258°. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

Verbindung $C_{13}H_{10}ON_2$. *B.* Aus Benzalaceton und Cyanacetamid in verd. Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1366). — Nadeln (aus Essigsäure): F: 276° (Zers.).

Methyläther $C_{14}H_{12}ON_2$ der Verbindung $C_{13}H_{10}ON_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 146° (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1366).

„Duplobenzalthioaceton“ $C_{20}H_{20}S_2$ und Derivate *(S. 366)* s. S. 194.

Benzalacetonoxim, Benzalacetoxim $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 366)*. F: 117° (CIUSA, BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** I, 58; *G.* **41** I, 149), 116° (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521). — Beim Erwärmen des Oxims mit P_2O_5 entsteht außer Isochinolin 2-Methyl-chinolin (BURSTIN, *M.* **34**, 1443).

Benzalaceton-semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 367)*. F: 187—188° (LANGLOIS, *C. r.* **168**, 1054). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium-

amalgam in Alkohol bei 40—50° Benzylacetonsemicarbazon (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 29). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol das Phenylhydrazon des Benzalacetons (KNÖPFER, *M.* **31**, 108).

4-Nitro-benzalaceton, p-Nitro-benzalaceton $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 368)*. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb (REDDELIEN, *B.* **45**, 2905).

„Duplobenzalacetonmonosulfid" $C_{20}H_{22}O_2S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)]_2S$. Ist das früher als Verbindung $C_{20}H_{20}OS$ *(S. 366)* beschriebene Produkt (FROMM, HAAS, *A.* **394**, 294, 300). — *B.* Aus Benzalaceton bei der Einw. von Ammoniumsulfid, Natriumpolysulfid oder besser Natriumsulfid in Alkohol (F., H., *A.* **394**, 295). Aus Duplobenzalacetondisulfid (s. u.) bei der Einw. von wäßr.-alkoholischer Natronlauge (F., H., *A.* **394**, 299). — F: 186°. — Liefert bei der Alkalispaltung Benzalaceton. Liefert mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_2Br_2S$ (Blättchen; F: 164°; spaltet bei Einw. von Alkali leicht Brom ab).

„Duplobenzalacetonsulfoxyd" $C_{20}H_{22}O_3S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)]_2SO$. *B.* Aus Duplobenzalacetonmonosulfid bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung, rauchender Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd und Essigsäure (FROMM, HAAS, *A.* **394**, 296). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 308°. — Liefert bei der Einw. von Brom eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_3Br_2S$ (Nadeln; F: 214°).

„Duplobenzalacetondisulfid" $C_{20}H_{22}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalaceton in Alkohol und Ammoniumpolysulfid-Lösung (FROMM, HAAS, *A.* **394**, 297). Aus Duplobenzaldithioacetonamin (s. u.) bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd oder Jod (F., H., *A.* **394**, 298). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Äther. — Die mit Alkohol angefeuchtete Verbindung liefert bei der Einw. von verdünnter Natronlauge Duplobenzalacetonmonosulfid. Gibt bei der Alkalispaltung Benzalaceton.

„Duplobenzaldithioacetonamin" $C_{20}H_{23}NS_2 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(SH)(CH_3)]_2NH$. Ist die früher als Duplobenzalthioaceton $C_{20}H_{20}S_2$ *(S. 366)* beschriebene Verbindung (FROMM, HAAS, *A.* **394**, 291, 298). — F: 149—150° (aus Chloroform + Alkohol). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd oder Jod Duplobenzalacetondisulfid (s. o.). Gibt mit Phenylhydrazin bei höchstens 140—150° das Phenylhydrazon des Benzalacetons. — $C_{20}H_{23}NS_2 + HCl$. Ist das früher als Verbindung $C_{20}H_{21}OClS_2$ *(S. 366)* beschriebene Produkt (F., H., *A.* **394**, 293). F: 238°. — $C_{20}H_{23}NS_2 + HBr$. Ist das früher als Verbindung $C_{20}H_{21}OBrS_2$ *(S. 366)* beschriebene Produkt (F., H., *A.* **394**, 293). — $C_{20}H_{23}NS_2 + H_2SO_4$. Ist das früher als Verbindung $C_{20}H_{24}O_5S_3$ *(S. 366)* beschriebene Produkt (F., H., *A.* **394**, 294). F: 192°. — $C_{20}H_{23}NS_2 + HNO_3$. Ist das früher als Verbindung $C_{20}H_{20}O_3N_2S_2$ *(S. 366)* beschriebene Produkt (F., H., *A.* **394**, 294). F: 211°.

2. ***1¹-Oxo-1-crotyl-benzol, Crotonylbenzol, Propenyl-phenyl-keton, ω-Äthyliden-acetophenon*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$ *(S. 368)*. *B.* Aus β-Benzoyl-isopropylalkohol bei der Destillation im Vakuum in Gegenwart von $ZnCl_2$ (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 125). — Stechend riechendes gelbliches Öl. Kp_{11}: 114—115°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin: ST., K. ω-Äthyliden-acetophenon gibt bei der Umsetzung mit Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zink und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser β-Oxy-β-phenyl-γ-äthyliden-buttersäuremethylester (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **43**, 484).

[γ.γ.γ-Trichlor-propenyl]-phenyl-keton, ω-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-acetophenon $C_{10}H_7OCl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CCl_3$ *(S. 368)*. F: 105° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 125 Anm. 2). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin: ST., K.

3. ***γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-α-propylen, α-Methyl-β-phenyl-acrolein, α-Benzal-propionaldehyd, α-Methyl-zimtaldehyd*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ *(S. 369)*. Kp_{27}: 148—149°; $D_4^{11,6}$: 1,0407; $n_\alpha^{11,6}$: 1,5960; $n_D^{11,6}$: 1,6057; $n_\beta^{11,6}$: 1,6331 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2777).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 207—208° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2777).

4. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-allyl-benzol, Vinyl-p-tolyl-keton, γ-Oxo-γ-p-tolyl-α-propylen*** $C_{10}H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

Trichlorvinyl-p-tolyl-keton $C_{10}H_7OCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 105). — Kp_{16}: 147,5°. D_4^{20}: 1,3472. n_D^{20}: 1,5787. — Wird durch Alkalien in p-Toluylsäure und Trichloräthylen gespalten.

5. ***Benzoylcyclopropan, Cyclopropyl-phenyl-keton*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ *(S. 369)*. *B.* Aus Cyclopropancarbonsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 35—60° (KISHNER, Ж. 43, 1165; *C.* 1912 I, 1458; HALLER, BENOIST, *C. r.* 154, 1567; *A. ch.* [9] 17, 29). — F: 7—9°; Kp_{750}: 248°; D_4^{20}: 1,0560; n_D: 1,5528 (aus dem Oxim regeneriert) (K.). Kp_{15}: 121—123°; D_4^{20}: 1,0453; n_α^{20}: 1,5380; n_D^{20}: 1,5434; n_β^{20}: 1,5570; n_γ^{20}: 1,5699 (H., B.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in verd. Schwefelsäure bei 100° Benzoesäure und CO_2, mit Salpetersäure (D: 1,24) Benzoesäure und Oxalsäure (K.). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte [3-Nitro-benzoyl]-cyclopropan (K.). Liefert mit HBr in Eisessig [γ-Brom-propyl]-phenyl-keton (K.). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in wasserfreiem Benzol 1-Methyl-1-benzoyl-cyclopropan; bei der Einw. von Natriumamid in wasserhaltigem Benzol entstehen Benzamid und Cyclopropan (H., B.).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}:N\cdot OH$ *(S. 369)*. F: 90—91° (KISHNER, Ж. 43, 1167; *C.* 1912 I, 1458), 95—96° (HALLER, BENOIST, *C. r.* 154, 1568). — Zersetzt sich an der Luft (K.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol [α-Amino-benzyl]-cyclopropan (K.). — $C_{10}H_{11}ON + HCl$. Krystalle. F: 118—119° (K.).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_{10}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (KISHNER, Ж. 43, 1164; *C.* 1912 I, 1458).

[3-Nitro-benzoyl]-cyclopropan, Cyclopropyl-[3-nitro-phenyl]-keton $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *B.* Aus Benzoylcyclopropan und Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte (KISHNER, Ж. 43, 1169; *C.* 1912 I, 1458). — Tafeln (aus Methanol). F: 77°. — Gibt bei der Oxydation mit verdünnter siedender Salpetersäure m-Nitro-benzoesäure. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine bei 97—98° schmelzende Verbindung.

6. ***1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, α-Keto-tetrahydronaphthalin*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}$ *(S. 370)*. Kp_{12}: 129,4°; $D_4^{15,4}$: 1,0988; $n_\alpha^{15,4}$: 1,5657; $n_D^{15,4}$: 1,571; $n_\beta^{15,4}$: 1,5866; $n_\gamma^{15,4}$: 1,6003 (v. AUWERS, *A.* 415, 162).

7. ***3-Oxo-1-methyl-hydrinden, 1-Methyl-indanon-(3), 3-Methyl-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CO}\rangle CH_2$. *B.* Aus β-Phenyl-buttersäurechlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 3044). — Gelbes Öl. Kp_{11}: 118—119°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 15° 6-Nitro-3-methyl-hydrindon-(1) (v. BR., HEIDER, *B.* 49, 1276).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 141,5° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 3045).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_{10}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 230° bis 231° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 3045).

6-Chlor-3-methyl-hydrindon-(1) $C_{10}H_9OCl = C_6H_3Cl\langle{}^{CH(CH_3)}_{CO}\rangle CH_2$. *B.* Aus β-[4-Chlor-phenyl]-buttersäurechlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1274). — Kp_3: 140°.

Semicarbazon $C_{11}H_{12}ON_3Cl = C_{10}H_9Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 198—199°; schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1275).

6-Nitro-3-methyl-hydrindon-(1) $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(CH_3)}_{CO}\rangle CH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-hydrindon-(1) und Salpetersäure (D: 1,5) bei höchstens 15° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1276). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

Oxim $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_9(NO_2):N\cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1277).

Semicarbazon $C_{11}H_{12}O_3N_4 = C_{10}H_9(NO_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 253—254°; sehr wenig löslich in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1277).

8. ***1-Oxo-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-indanon-(1), 2-Methyl-hydrindon-(1), β-Methyl-hydrindon*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH\cdot CH_3$. Inaktive Form, dl-β-Methyl-hydrindon *(S. 372)*. *B.* Aus α-Brom-isobutyrylbromid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KISHNER, Ж. 46, 1413; *C.* 1915 I, 1114). Durch Kochen von 2-Methyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit verd. Schwefelsäure unter Ein-

leiten von Wasserdampf (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2275). Entsteht anscheinend aus Hydrindon-(1) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1475). — Kp_{756}: 250° (M., TH.); Kp_{759}: 249°; Kp_{45}: 153°; Kp_{22}: 136° (K.); Kp_{18}: 125° (v. AUWERS, *A.* **415**, 161; v. AU., AUFFENBERG, *B.* **52**, 107); Kp_{16}: 128—129°; Kp_9: 111—112° (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 987). D_4^{20}: 1,0640 (K.); $D_4^{21,3}$: 1,0651 (v. AU.). n_D^{20}: 1,5543 (K.); n_α^{21}: 1,5481; n_D^{21}: 1,553; n_β^{21}: 1,5682; n_γ^{21}: 1,5814 (v. AU.). — Bildet mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein sehr unbeständiges Additionsprodukt (K.). — Liefert ein bei 95° schmelzendes Phenylhydrazon (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2275) und ein bei 167—168° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 107).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}:N\cdot OH$ *(S. 372)*. F: 105—106° (KISHNER, Ж. **46**, 1418; *C.* **1915** I, 1114).

Hydrazon $C_{10}H_{12}N_2 = C_{10}H_{10}:N\cdot NH_2$. F: 72°; Kp_{14}: 166° (KISHNER, Ж. **46**, 1419; *C.* **1915** I, 1114).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_{10}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2275), 198° (KISHNER, Ж. **46**, 1417; *C.* **1915** I, 1114), 200° (nach vorherigem Erweichen) (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 107). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, sonst schwer löslich (v. AU., AU.).

2-Brom-2-methyl-hydrindon-(1) $C_{10}H_9OBr = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CBr\cdot CH_3$ *(S. 372)*. F: 71—72° (KISHNER, Ж. **46**, 1421; *C.* **1915** I, 1114). — Liefert bei der Reduktion mit Kupfer und Zink in siedendem Alkohol 2-Methyl-hydrindon-(1). Gibt mit p-Brom-phenylhydrazin in Essigsäure eine Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Br$ (s. bei p-Brom-phenylhydrazin, Syst. No. 2068). Beim Eindampfen mit alkoh. Kalilauge entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich in Säuren farblos, in Wasser und Alkalien mit indigoblauer Farbe löst.

9. ***2¹-Oxo-2-methyl-hydrinden, Hydrinden-aldehyd-(2)*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxymethyl-hydrinden beim Erhitzen mit Chromschwefelsäure (KENNER, *Soc.* **105**, 2694). — Öl. Kp_{12}: 122°.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_{10}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (KENNER, *Soc.* **105**, 2694).

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-[penten-(1¹)-yl]-benzol, Äthyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-amylen, α-Methyl-α'-benzal-aceton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 373)*. *B.* Aus Äthyl-[β-p-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton bei der Einw. von konz. Schwefelsäure, Eisessig, Acetylchlorid, Benzoylchlorid oder Phenylisocyanat (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 430). — $D_4^{43,4}$: 0,9926 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2773); D_4^t zwischen 36,0° (0,9973) und 52,0° (0,9850): GETMAN, *Am.* **45**, 542; D_4^t zwischen 50° (0,9867) und 200° (0,8697): G., *Am.* **44**, 155. Oberflächenspannung zwischen 59,5° (37,21 dyn/cm) und 180,0° (24,79 dyn/cm): G., *Am.* **44**, 156. $n_\alpha^{40,0}$: 1,5645; $n_D^{40,0}$: 1,5726; $n_\beta^{40,0}$: 1,5972 (G., *Am.* **45**, 540); $n_\alpha^{43,4}$: 1,5599; $n_D^{43,4}$: 1,5684; $n_\beta^{43,4}$: 1,5924 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2773). Dispersion zwischen 36,0° und 52,0°: G., *Am.* **45**, 540. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: G., *Am.* **45**, 545.

2. ***γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-α-butylen, α-Methyl-α-benzal-aceton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 373)*. Kp_{17-18}: 142,5—144° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2774); Kp_{10}: 124,5—125° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 67). $D_4^{15,4}$: 1,0274 (unterkühlt) (v. AU.); $D_4^{40,2}$: 1,0072 (AU., EI.); $D_4^{45,3}$: 1,0018 (v. AU.). $n_\alpha^{15,1}$: 1,5743; $n_D^{15,1}$: 1,5823; $n_\beta^{15,1}$: 1,6045 (unterkühlt) (v. AU.); $n_\alpha^{40,2}$: 1,5645; $n_D^{40,2}$: 1,5720; $n_\beta^{40,2}$: 1,5941 (AU., EI.); $n_\alpha^{45,3}$: 1,5614; $n_D^{45,3}$: 1,5691; $n_\beta^{45,3}$: 1,5908 (v. AU.).

3. ***[α-Methyl-propenyl]-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-β-butylen, α-Äthyliden-propiophenon*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Tiglinsäurechlorid und Phenylzinkbromid in Toluol (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 529). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{10}: 117,5°. — Liefert ein bei 136° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

4. ***[β-Methyl-propenyl]-phenyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-β-butylen, ω-Isopropyliden-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ *(S. 373)*. *B.* Aus β.β-Dimethyl-acrylsäurechlorid und Phenylzinkbromid in Toluol (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 530). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{10}: 117°. — Liefert ein bei 132° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

5. ***x¹-Oxo-1.3-dimethyl-x-allyl-benzol, Vinyl-m-xylyl-keton, γ-Oxo-γ-m-xylyl-α-propylen*** $C_{11}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

Trichlorvinyl-m-xylyl-keton $C_{11}H_9OCl_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und m-Xylol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 106). — Kp_{14}: 165°.

6. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-allyl-benzol, Vinyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.5-dimethyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{11}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

Trichlorvinyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton $C_{11}H_9OCl_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und p-Xylol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 106). — Kp_{12}: 161°.

7. ***Cyclopropyl-p-tolyl-keton, p-Toluyl-cyclopropan*** $C_{11}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot HC{<}{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Aus [γ-Chlor-propyl]-p-tolyl-keton und Ätzkali bei 150—170° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 147). — Reinigung über das Semicarbazon. — Blättchen (aus Petroläther). F: 48°. — Wird von $KMnO_4$-Lösung nicht angegriffen.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 208° bis 209° (bei raschem Erhitzen); löslich in Essigester und heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 149).

8. ***[1-Methyl-cyclopropyl]-phenyl-keton, 1-Methyl-1-benzoyl-cyclopropan*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot (CH_3)C{<}{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Aus Benzoylcyclopropan bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Benzol (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1568; *A. ch.* [9] **17**, 29). — Kp_{18}: 127—128°. D_4^{22}: 1,0338. n_α^{22}: 1,5365; n_D^{22}: 1,5417. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol Benzamid und Methylcyclopropan. — Gibt ein bei 112° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

Ein Keton, dem ebenfalls die Konstitution eines [1-Methyl-cyclopropyl]-phenyl-ketons zugeschrieben wird, s. bei β-Benzoyl-isobutylalkohol, Syst. No. 748.

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_{11}H_{12}:N\cdot OH$. F: 115° (Zers.) (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1569; *A. ch.* [9] **17**, 30).

9. ***[2-Methyl-cyclopropyl]-phenyl-keton, 1-Methyl-2-benzoyl-cyclopropan*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot HC{<}{CH\cdot CH_3 \atop CH_2}$ *(S. 374)*. *B.* Aus [γ-Chlor-butyl]-phenyl-keton beim Erhitzen mit überschüssigem Ätzkali auf 150—170° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 144). — Reinigung über das Semicarbazon. — $Kp_{10,5}$: 121°. — Wird von $KMnO_4$-Lösung nicht angegriffen. — Liefert ein bei 109° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 187°; ziemlich löslich in Methanol und Alkohol in der Siedehitze, unlöslich in heißem Benzol (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 146).

10. ***1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3)*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}{>}CH_2$ *(S. 374)*. *B.* Aus δ-Phenyl-n-valeriansäure und P_2O_5 in siedendem Benzol (BORSCHE, EBERLEIN, *B.* **47**, 1466).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 375)*. F: 216° (Zers.) bei schnellem Erhitzen (BORSCHE, EBERLEIN, *B.* **47**, 1466).

11. ***1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4{<}{CO\cdot CH\cdot CH_3 \atop CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus α-Methyl-γ-phenyl-buttersäurechlorid und $AlCl_3$ in Petroläther in der Wärme (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1600). — Kp_{12}: 127—131°. Flüchtig mit Wasserdampf.

12. ***2¹-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Formyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4{<}{CH_2\cdot CH\cdot CHO \atop CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2), 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2), 4-Chlor-3-oxy-naphthoesäure-(2) und 4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2) bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Borsäure in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 (WEIL, *B.* **44**, 3058, 3059; W., OSTERMEIER, *B.* **54**, 3218; W., HEERDT, *B.* **55**, 225). — Kp_{12}: 122° (W., O.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (W.; W., O.). Liefert mit $NaHSO_3$-Lösung eine krystalline Verbindung (W., O.). — Liefert ein bei 106,5° schmelzendes Phenylhydrazon (W., *B.* **44**, 3059; W., H., *B.* **55**, 226).

13. ***3-Oxo-1-äthyl-hydrinden, 1-Äthyl-indanon-(3), 3-Äthyl-hydrindon-(1)*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)}{CO}>CH_2$.

2.3.x-Tribrom-3-äthyl-hydrindon-(1) $C_{11}H_9OBr_3$. *B.* Aus 1-Äthyl-inden-(1)-on-(3) und Brom in CS_2 (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 984). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 100° unter HBr-Entwicklung.

14. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-hydrinden, 2.2-Dimethyl-indanon-(1), 2.2-Dimethyl-hydrindon-(1)*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrindon-(1) bei zweimaliger aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1475). Aus Dimethyl-benzyl-essigsäurechlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (H., B., *C. r.* **150**, 1473). — Krystalle (aus Petroläther). F: 44—45° (H., B.; v. AUWERS, *A.* **415**, 161). Kp: 232—233°; Kp_{12}: 113° (v. AU.); Kp_{15}: 118—119° (H., B.). $D_4^{11,9}$: 1,0313 (unterkühlt); $n_\alpha^{11,9}$: 1,5359; $n_D^{11,9}$: 1,541; $n_\beta^{11,9}$: 1,5547; $n_\gamma^{11,9}$: 1,5671 (unterkühlt) (v. AU.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H., B.). — Beständig gegen siedende 40%ige Salpetersäure (H., B.). Gibt beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol Dimethyl-benzyl-essigsäureamid (H., B.).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 209° bis 210°; schwer löslich in Petroläther (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1475).

5. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol, Propyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-hexylen*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 376)*. Kp_{14}: 158—159°; $D_4^{22,8}$: 0,9915; $n_\alpha^{22,8}$: 1,5600; $n_D^{22,8}$: 1,5680; $n_\beta^{22,8}$: 1,5906; $n_\gamma^{22,8}$: 1,6134 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2773).

2. ***γ-Oxo-β-benzal-penten, α-Benzal-diäthylketon, γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-α-amylen*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 376)*. Kp_{13}: 144° bis 147°; $D_4^{20,2}$: 1,0058; $n_\alpha^{20,2}$: 1,5581; $n_D^{20,2}$: 1,5654; $n_\beta^{20,2}$: 1,5852 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2776).

3. ***[α-Methyl-α-butenyl]-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-β-amylen, β-Benzoyl-β-amylen, ω-Methyl-ω-propyliden-acetophenon, α-Propyliden-propiophenon*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von α-Formyl-propiophenon mit Äthylmagnesiumbromid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid (REYNOLDS, *Am.* **44**, 317). — Wurde nicht rein erhalten. — Gibt bei der Einw. von Brom in CS_2 β.γ-Dibrom-α-oxo-β-methyl-α-phenyl-pentan. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entsteht γ-Phenyl-β-benzoyl-pentan.

4. ***[α-Methyl-γ-butenyl]-phenyl-keton, ε-Oxo-δ-methyl-ε-phenyl-α-amylen, ω-Methyl-ω-allyl-acetophenon*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Propiophenon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 827). — Kp_{16}: 130—132°. — Liefert bei Einw. von Natriumamid und Allyljodid ω-Methyl-ω.ω-diallyl-acetophenon.

5. ***Isopropyl-styryl-keton, γ-Oxo-δ-methyl-α-phenyl-α-amylen, α.α-Dimethyl-α'-benzal-aceton*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 376)*. Kp_{14}: 153°; $D_4^{24,4}$: 0,9859; $n_\alpha^{24,4}$: 1,5587; $n_D^{24,4}$: 1,5669; $n_\beta^{24,4}$: 1,5900; $n_\gamma^{24,4}$: 1,6134 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2773).

6. ***β-Oxo-γ-benzal-pentan, α-Äthyl-α-benzal-aceton*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 376)*. Kp_{12}: 136—138°; $D_4^{21,75}$: 1,0005; $n_\alpha^{21,4}$: 1,5579; $n_D^{21,4}$: 1,5650; $n_\beta^{21,4}$: 1,5850 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2775).

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 377)*. F: 205—206° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2775).

7. ***1¹-Oxo-4-isopropyl-1-allyl-benzol, Vinyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton, γ-Oxo-γ-[4-isopropyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

Trichlorvinyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton $C_{12}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und Isopropylbenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 106). — Kp_{12}: 173°.

8. ***2³-Oxo-1.4-dimethyl-2-α-butenyl-benzol, γ-Oxo-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-α-butylen, 2.5-Dimethyl-benzalaceton*** $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-benzaldehyd, Aceton und verd. Natronlauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 220). — Kp_{15}: 154—156°.

Azin $C_{24}H_{28}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (GATTERMANN, *A.* **393**, 220).

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (GATTERMANN, *A.* **393**, 221).

9. ***x¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-x-allyl-benzol, Vinyl-pseudocumyl-keton*** $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

Trichlorvinyl-pseudocumyl-keton $C_{12}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und Pseudocumol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 106). — Krystalle (aus Aceton). F: 57°.

10. ***1-Phenyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{14}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Jod-1-phenyl-cyclohexanol-(1) und $AgNO_3$ (LE BRAZIDEC, *C. r.* **159**, 775; *Bl.* [4] **17**, 104). Aus 1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (LE BR.; BÖESEKEN, *B.* **56**, 2411). Bei der Einw. von Dimethylbenzylamin auf 2-Jod-1-phenyl-cyclohexanol-(1) und Destillation des flüssigen Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck oder beim Kochen des flüssigen Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (LE BR., *Bl.* [4] **17**, 103). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63° (LE BR.). Sehr wenig löslich in Wasser (LE BR.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton δ-Benzoyl-n-valeriansäure (LE BR.). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LE BR.).

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_{12}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 196° (LE BRAZIDEC, *C. r.* **159**, 775; *Bl.* [4] **17**, 104).

11. ***1-Oxo-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\cdot CH_3\\CH_2\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α.β-Dimethyl-γ-phenyl-buttersäurechlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1602). — F: —1°. Kp_{17}: 148—150°. D^{21}: 1,019.

6. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-[hepten-(1¹)-yl]-benzol, Butyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-heptylen*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 377).* $D_4^{44,3}$: 0,9584; $n_\alpha^{44,7}$: 1,5442; $n_D^{44,7}$: 1,5518; $n_\beta^{44,7}$: 1,5729 (v. AUWERS, *B.* **45**, 2774).

2. ***Methyl-[α-propyl-styryl]-keton, β-Oxo-γ-benzal-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein äquimolekulares Gemisch aus Methylbutylketon und Benzaldehyd in der Kälte (v. AUWERS, *B.* **45**, 2776). — Kp_{12}: 144,5—145°. $D_4^{19,3}$: 0,9833. $n_\alpha^{19,3}$: 1,5498; $n_D^{19,3}$: 1,5567; $n_\beta^{19,3}$: 1,5757; $n_\gamma^{19,3}$: 1,5941.

Semicarbazon $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 157° (v. AUWERS, *B.* **45**, 2776).

3. ***δ-Benzoyl-α-hexylen, ω-Äthyl-ω-allyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Butyrophenon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 827). — Kp_{15}: 138° bis 140°.

Oxim $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Kp_{15}: 198° (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 827).

4. ***ε-Oxo-δ.δ-dimethyl-ε-phenyl-α-amylen, ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 377).* Kp: 255—256°; Kp_{16}: 134—136° (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 826). — Liefert bei der Oxydation mit einer 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in alkal. Lösung δ.ε-Dioxy-α-oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-pentan (MEYERINGH, HALLER, *C. r.* **158**, 1957); mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in alkal. Lösung in der Kälte entsteht vorwiegend α-Oxy-γ-methyl-γ-benzoyl-butan-α-carbonsäure; mit überschüssiger $KMnO_4$-Lösung entstehen in der Hitze δ.ε-Dioxy-α-oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-pentan, CO_2 und Benzoesäure (M., H.). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig β-Methyl-β-benzoyl-buttersäure (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* **159**, 144). Wird durch Natrium und Alkohol zu ε-Oxy-δ.δ-dimethyl-ε-phenyl-α-amylen reduziert (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 826). Beim Kochen mit 1,25 Mol Natriumamid in Benzol entsteht β.β.α'-Trimethyl-α-pyrrolidon (H., B., *C. r.* **158**, 1086). Bildet kein Oxim (H., B., *C. r.* **158**, 826).

5. ***tert.-Butyl-styryl-keton, γ-Oxo-δ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-amylen, Benzalpinakolin*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ *(S. 378).* $D_4^{16,8}$: 0,9509 (v. Auwers, *B.* **45**, 2774); D_4^t zwischen 35,2° (0,9584) und 51,9° (0,9455): Getman, *Am.* **45**, 542; D_4^t zwischen 62,0° (0,9380) und 199,0° (0,8320): G., *Am.* **44**, 157. Oberflächenspannung zwischen 62,0° (31,70 dyn/cm) und 199,0° (19,92 dyn/cm): G., *Am.* **44**, 157. $n_\alpha^{35,2}$: 1,5447; $n_D^{35,2}$: 1,5526; $n_\beta^{35,2}$: 1,5739 (G., *Am.* **45**, 541); $n_\alpha^{45,7}$: 1,5395; $n_D^{45,7}$: 1,5473; $n_\beta^{45,7}$: 1,5685 (v. Au.). Dispersion zwischen 37,1 und 51,9°: G., *Am.* **45**, 541. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: G., *Am.* **45**, 545. — Liefert bei Einw. von Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zink und folgender Destillation unter vermindertem Druck β-tert.-Butyl-β-styryl-acrylsäuremethylester (Kohler, Heritage, *Am.* **43**, 487).

6. ***Äthyl-[α-isopropyliden-benzyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-γ-phenyl-β-hexylen*** $C_{13}H_{16}O = (CH_3)_2C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-atropasäurechlorid und Äthylzinkjodid (Blaise, Herman, *A. ch.* [8] **23**, 542). — Kp_{12}: 124°. — Liefert ein bei 129° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

7. ***1-Benzyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{13}H_{16}O = H_2C{<}{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzyl-cyclohexen-(1)-on-(6) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. Auwers, Treppmann, *B.* **48**, 1222).

Semicarbazon $C_{14}H_{19}ON_3 = C_{13}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 166° bis 167° (v. Auwers, Treppmann, *B.* **48**, 1223).

8. ***Benzoylcyclohexan, Cyclohexyl-phenyl-keton, Hexahydrobenzophenon*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_{11}\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 378).* *B.* Aus Cyclohexylamino-cyclohexyl-phenyl-methan bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (Skita, *B.* **48**, 1698). Bei der Spaltung von Hexahydrobenzophenonimid mit 25%iger Salzsäure (Moureu, Mignonac, *A. ch.* [9] **14**, 335). — F: 59—60° (M., M.).

Hexahydrobenzophenonimid $C_{13}H_{17}N = C_6H_{11}\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Umsetzung von Benzonitril mit Cyclohexylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff in Äther (Moureu, Mignonac, *C. r.* **156**, 1806; *A. ch.* [9] **14**, 334). — Kp_5: 135—138°. — Geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 115° oder besser beim Erhitzen auf 180° unter vermindertem Druck in N-[α-Cyclohexyliden-benzyl]-hexahydrobenzophenonimid (Syst. No. 1710) über (M., M., *A. ch.* [9] **14**, 358). — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Sehr leicht löslich in Chloroform.

Semicarbazon $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_{11}\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 168—169° (v. Auwers, Treppmann, *B.* **48**, 1223), 175° (Skita, *B.* **48**, 1698).

9. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-cyclohexyl-benzol, p-Cyclohexyl-benzaldehyd*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus p-Cyclohexyl-benzylchlorid[1]) und Hexamethylentetramin in siedender wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). — Kp_{25}: 165—170°.

10. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanon-(4)*** $C_{13}H_{16}O = H_2C{<}{}^{CH_2\text{——}CO}_{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Jod-1-methyl-4-phenyl-cyclohexanol-(4) bei der Einw. von $AgNO_3$ (Le Brazidec, *C. r.* **159**, 775; *Bl.* [4] **17**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung γ-Methyl-δ-benzoyl-n-valeriansäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Bei der Einw. von $AgNO_3$ auf 3-Jod-1-methyl-4-phenyl-cyclohexanol-(4) entsteht neben 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanon-(4) eine von Le Brazidec (*C. r.* **159**, 776; *Bl.* [4] **17**, 109) als 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(4) aufgefaßte Verbindung (F: 120°), der vielleicht die Konstitution eines Methyl-phenyl-cyclohexandiols (vgl. Böeseken, *B.* **56**, 2411) zukommt. Sie liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanon-(4), bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung γ-Methyl-δ-benzoyl-n-valeriansäure.

Semicarbazon $C_{14}H_{19}ON_3 = C_{13}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 219° (Le Brazidec, *C. r.* **159**, 775; *Bl.* [4] **17**, 108).

11. ***1-Oxo-2.2-diäthyl-hydrinden, 2.2-Diäthyl-indanon-(1), 2.2-Diäthyl-hydrindon-(1)*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbenzylessigsäurechlorid bei der Einw. von $AlCl_3$ in Petroläther (Haller, Bauer, *C. r.* **150**, 1477). — Krystalle. F: 7°. Kp_{13}: 138°. — Bildet kein Semicarbazon.

---

[1]) Diese Verbindung ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.

7. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O$.

1. *α-Benzal-dipropylketon, δ-Oxo-γ-benzal-heptan* $C_{14}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH:C(C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 379)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein äquimolekulares Gemisch aus Dipropylketon und Benzaldehyd in der Kälte (v. Auwers, *B.* **45**, 2776). — Kp_{13}: 157—158°. $D_4^{20,0}$: 0,9718. $n_\alpha^{20,0}$: 1,5412; $n_D^{20,0}$: 1,5476; $n_\beta^{20,0}$: 1,5651; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5820.

S. 379, Z. 27 v. o. statt „Kp: 176—178°" lies „Kp_{40}: 176—178°".

Semicarbazon $C_{15}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 163° (v. Auwers, *B.* **45**, 2776).

2. *tert.-Butyl-cinnamyl-keton, δ-Oxo-ε.ε-dimethyl-α-phenyl-α-hexylen, Styrylpinakolin* $C_{14}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

β-Nitro-δ-oxo-ε.ε-dimethyl-α-phenyl-α-hexylen $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-[γ-brom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton bei der Einw. von Kaliumacetat in Methanol unter Kühlung (Kohler, Rao, *Am. Soc.* **41**, 1703). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 53—54°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Einleiten von Bromwasserstoff bei 0° 5-tert.-Butyl-3-[α-brom-benzyl]-isoxazol (Syst. No. 4196).

3. *ε-Oxo-δ-methyl-δ-äthyl-ε-phenyl-α-amylen, δ-Methyl-δ-benzoyl-α-hexylen, ω-Methyl-ω-äthyl-ω-allyl-acetophenon* $C_{14}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid auf ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenon oder von Natriumamid und Methyljodid auf ω-Äthyl-ω-allyl-acetophenon (Haller, Bauer, *C. r.* **158**, 826). — Kp_{16}: 140—142°. — Liefert bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol β.α'-Dimethyl-β-äthyl-α-pyrrolidon (H., B., *C. r.* **160**, 542). Bildet kein Oxim (H., B., *C. r.* **158**, 826).

4. *1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanon-(3)* $C_{14}H_{18}O = CH_3 \cdot HC \langle {CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 380)*. Süßlich riechendes Öl. Kp_{15}: 176° (Kötz, Blendermann, *J. pr.* [2] **88**, 260).

5. *2-Phenyl-1-trimethylacetyl-cyclopropan* $C_{14}H_{18}O = {C_6H_5 \cdot HC \atop H_2C} \rangle CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetyl-cyclopropan $C_{14}H_{17}O_3N = {C_6H_5 \cdot HC \atop O_2N \cdot HC} \rangle CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem tert.-Butyl-[α-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol (Kohler, Rao, *Am. Soc.* **41**, 1700). — Würfel (aus Methanol). F: 94°. Leicht löslich außer in Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in Methanol γ.ε-Dioxo-β.β-dimethyl-ζ-phenyl-hexan. Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig entsteht tert.-Butyl-[γ-brom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton.

8. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O$.

1. *1²-Oxo-1-[nonen-(1¹)-yl]-benzol, n-Hexyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-nonylen* $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ *(S. 380)*. *B.* Aus n-Hexyl-[β-p-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit alkoh. Piperidin-Lösung (Mayer, *Bl.* [4] **19**, 431).

2. *[γ-Methyl-n-amyl]-styryl-keton, γ-Oxo-ζ-methyl-α-phenyl-α-octylen* $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus akt.-Amyl-aceton, Benzaldehyd und Natronlauge in Alkohol (Wild, *A.* **414**, 118). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +10,77° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion: W., *A.* **414**, 119.

b) Inaktive Form. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (Wild, *A.* **414**, 119). — F: 173°.

3. *δ-Äthyl-δ-benzoyl-α-hexylen, ω.ω-Diäthyl-ω-allyl-acetophenon* $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus ω.ω-Diäthyl-acetophenon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in siedendem Benzol (Haller, Bauer, *C. r.* **158**, 826). — Kp_{14}: 155—157°. — Liefert bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol α'-Methyl-β.β-diäthyl-α-pyrrolidon (H., B., *C. r.* **160**, 543). Bildet kein Oxim (H., B., *C. r.* **158**, 827).

4. ***1-Isopropyl-4-[4³-oxo-hexen-(4¹)-yl]-benzol, Propyl-[4-isopropyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-hexylen, α-Äthyl-α'-cuminal-aceton*** $C_{15}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminaldehyd und Methylpropylketon bei der Einw. von verd. Natronlauge (WARUNIS, LEKOS, *B.* 43, 656). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 173—178°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Alkohol + Essigsäure γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-hexan. Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-hexan. Gibt ein bei 111° schmelzendes Phenylhydrazon.

Oxim $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123° (WARUNIS, LEKOS, *B.* 43, 657).

Semicarbazon $C_{16}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (WARUNIS, LEKOS, *B.* 43, 657).

5. ***Methyl-[α-äthyl-4-isopropyl-styryl]-keton, β-Oxo-γ-[4-isopropyl-benzal]-pentan, α-Äthyl-α-cuminal-aceton*** $C_{15}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Cuminaldehyd und Methylpropylketon unter Kühlung (WARUNIS, LEKOS, *B.* 43, 658). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 174—175°; Kp_{12}: 167°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol + Essigsäure β-Oxo-γ-[4-isopropyl-benzyl]-pentan. Addiert Brom in Eisessig.

Oxim $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107°; löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (WARUNIS, LEKOS, *B.* 43, 659).

Semicarbazon $C_{16}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 198°; löslich in Methanol, Chloroform, Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (WARUNIS, LEKOS, *B.* 43, 659).

6. ***Cyclohexyl-β-phenäthyl-keton, α-Oxo-α-cyclohexyl-γ-phenyl-propan*** $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_{11}$.

Cyclohexyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{15}H_{18}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexyl-styryl-keton und Brom in CS_2 (KOHLER, BURNLEY, *Am.* 43, 417) oder Chloroform (FRÉZOULS, *C. r.* 154, 1708). — Nadeln. F: 139° (K., B.), 144—145° (F.).

7. ***[3-Isopropyl-cyclopentyl]-phenyl-keton, 1-Isopropyl-3-benzoyl-cyclo-pentan*** $C_{15}H_{20}O = \begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix} > CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 380)*. Kp_{13}: 175° (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 969).

Oxim $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_8 \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ *(vgl. S. 380)*. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 128° (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 969).

9. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{22}O$.

1. ***Methyl-[β-cyclohexyl-β-phenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-cyclohexyl-α-phenyl-butan*** $C_{16}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und Cyclohexylmagnesiumbromid (KOHLER, BURNLEY, *Am.* 43, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, mäßig in kaltem Alkohol und Ligroin.

2. ***1-Methyl-3-isopropyl-1-benzoyl-cyclopentan***, 1-Methyl-3-methoäthyl-1-benzoyl-cyclopentan $C_{16}H_{22}O = \begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ H_2C \text{———} CH_2\end{matrix}$ *(S. 381)*. *B.* Vgl. auch BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 970.

Oxim $C_{16}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ *(vgl. S. 381)*. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 96,5° (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 970).

10. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{24}O$.

1. ***Cyclohexyl-[β-phenyl-butyl]-keton, α-Oxo-α-cyclohexyl-γ-phenyl-pentan*** $C_{17}H_{24}O = C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexyl-styryl-keton und Äthylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, BURNLEY, *Am.* 43, 417). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 188°. — Wird bei kurzem Aufbewahren am Sonnenlicht farblos.

2. ***Äthyl-[β-cyclohexyl-β-phenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-cyclohexyl-α-phenyl-pentan*** $C_{17}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-styryl-keton und Cyclohexylmagnesiumbromid (KOHLER, BURNLEY, *Am.* 43, 415). — Nadeln. F: 71°.

3. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-benzyl-cyclohexanon-(3), 2-Benzyl-p-menthanon-(3), 2-Benzyl-menthon*** $C_{17}H_{24}O = CH_3 \cdot HC \lt \begin{matrix} CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} \gt CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(vgl. S. 381).* Über die stereochemischen Beziehungen der einzelnen Präparate zueinander vgl. die Vorbemerkung im *Hptw.*

a) ***Rechtsdrehendes 2-Benzyl-menthon*** $C_{17}H_{24}O$. *B.* Aus l-Menthon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in siedendem Äther (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 366). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_8: 177°. D_4^{19}: 0,9979. n_D^{19}: 1,5232. $[\alpha]_D^{20}$: +28° 4′ (in Benzol).

b) ***2-Benzyl-menthon-Derivate.***

Akt. 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3), „akt. Hydrochlorbenzalmenthon" $C_{17}H_{23}OCl = CH_3 \cdot C_6H_7O(CHCl \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Ist das im *Hptw. (S. 381)* nach MARTINE (*A. ch.* [8] 3, 66) als akt. 2-Chlor-2-benzyl-p-menthanon-(3) formulierte Produkt (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 375). — Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° in ein öliges Produkt gleicher Konstitution (wohl Gemisch von Stereoisomeren; s. u.) über (B., *Bl.* [4] 17, 377). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol linksdrehendes 2-Benzyl-p-menthanol-(3) (B., *Bl.* [4] 17, 365). Liefert bei der Einw. von Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 159° (Hauptprodukt) (Syst. No. 654), 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 135—136° (Syst. No. 654) und andere Produkte (B., *Bl.* [4] 17, 375). Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung 7 stereoisomere 2-[α-Cyan-benzyl]-p-menthanone-(3) (Syst. No. 1296) (B., *Bl.* [4] 23, 64).

Ein öliges Produkt, das die gleiche Konstitution wie 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3) besitzt (wohl Gemisch von Stereoisomeren), entsteht neben dem krystallisierten 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Menthon (MARTINE, *A. ch.* [8] 3, 67; BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 376) oder aus dem krystallisierten 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3) bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° (B., *Bl.* [4] 17, 377); es liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge linksdrehendes öliges 2-Benzal-menthon (S. 210) (B., *Bl.* [4] 17, 377); bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung entstehen dieselben stereoisomeren 2-[α-Cyan-benzyl]-p-menthanone-(3) wie aus dem krystallisierten 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3) (B., *Bl.* [4] 23, 65).

Inakt. 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3), „inakt. Hydrochlorbenzalmenthon" $C_{17}H_{23}OCl = CH_3 \cdot C_6H_7O(CHCl \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 375. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus dl-Isomenthon und Benzaldehyd in der Kälte (WALLACH, *A.* 397, 218). — Krystalle (aus Methanol). F: 119—120°.

4. ***4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-5-acetyl-hydrinden*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 10). — Wurde nicht rein erhalten. Hellgelbes Öl. Kp_{22}: 150—160°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 150° Benzolpentacarbonsäure.

CH₃ / CH₃·CO· / CH₂ / C(C₂H₅)₂ / CH₂ / CH₃

Semicarbazon $C_{18}H_{27}ON_3 = C_{17}H_{24}{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 204° bis 205° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 11).

11. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{26}O$.

1. ***1[3]-Oxo-1-[dodecen-(1[1])-yl]-benzol, n-Nonyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-dodecylen*** $C_{18}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ *(S. 381).* *B.* Aus n-Nonyl-[β-m-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (MAYER, *Bl.* [4] 19, 431).

Semicarbazon $C_{19}H_{29}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C({:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 121° (SCHOLTZ, W. MEYER, *B.* 43, 1862).

2. ***Methyl-[α-benzal-n-nonyl]-keton, β-Oxo-γ-benzal-n-undecan, α-Phenyl-β-acetyl-α-decylen*** $C_{18}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Chlor-β-acetyl-n-decyl]-benzol bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge (SCHOLTZ, W. MEYER, *B.* 43, 1862). — Hellgelbes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck.

Semicarbazon $C_{19}H_{29}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH{:}C[C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Blättchen. F: 130° (SCHOLTZ, W. MEYER, *B.* 43, 1862).

3. ***1.1.3.3-Tetraallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{18}H_{26}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamid und Allyljodid auf Cyclohexanon (HALLER, *C. r.* **156**, 1202) oder auf 1.1.3-Triallyl-cyclohexanon-(2) (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1901). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{78}: 170—171° (H.); Kp_{14}: 169—170° (korr.) (C.). D^{17}: 0,9490; n_D^{17}: 1,4920 (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel 1.1.3.3-Tetrapropyl-cyclohexanon-(2) (C., *C. r.* **159**, 77), bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1.3.3-Tetraallyl-cyclohexanol-(2) (H.). Bildet kein Oxim und kein Semicarbazon (H.; C.).

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-[α-phenäthyl-cyclohexanon-(3), 2-α-Phenäthyl-p-menthanon-(3), 2-α-Phenäthyl-menthon*** $C_{18}H_{26}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH[CH(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CO\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. **Rechtsdrehende Form.** *B.* Man kocht das aus festem 2-Benzal-menthon [aus akt. Hydrochlorbenzalmenthon (S. 203) und Kalilauge] und Methylmagnesiumjodid nach der Zersetzung mit Schwefelsäure entstehende Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (BOEDTKER, *C. r.* **154**, 438; vgl. *C. r.* **145**, 331). Beim Verseifen des Benzoats des 1-Methyl-4-isopropyl-2-[α-phenäthyl]-cyclohexen-(2)-ols-(3) mit alkoh. Kalilauge (B., *C. r.* **154**, 437). — F: 111—112°; $[\alpha]_D^{18}$:] +95° 16′ (in Benzol) (B., *C. r.* **154**, 437).

12. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{28}O$.

1. ***1-Methyl-4-[4³-oxo-dodecen-(4¹)-yl]-benzol, n-Nonyl-[4-methyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-p-tolyl-α-dodecylen*** $C_{19}H_{28}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Methyl-n-nonyl-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, W. MEYER, *B.* **43**, 1863). — Blättchen. F: 129°.

2. ***2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanon-(6)*** $C_{19}H_{28}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\CH_2 \text{———} C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{smallmatrix}>CO$. **Rechtsdrehende Form.** *B.* Bei der Einw. von Natriumamid und Allyljodid auf rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (HALLER, *C. r.* **156**, 1203) oder auf 4-Methyl-1.1.3-triallyl-cyclohexanon (2)[2]) (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1902). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 179° (korr.) (C.); Kp_{12}: 165—169° (H.). D^{15}: 0,954; $[\alpha]_D$: +36° 17′ (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel 2-Methyl-1.1.5.5-tetrapropyl-cyclohexanon-(6) (C., *C. r.* **159**, 77), mit Natrium und Alkohol linksdrehendes 2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanol-(6) (H.). Bildet kein Oxim und kein Semicarbazon (H.; C.).

3. ***5-Methyl-1.1.3.3-tetraallyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{19}H_{28}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 3-Methyl-1.1.5-triallyl-cyclohexanon-(6) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid (CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1902). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 179° (korr.); $D_4^{24,4}$: 0,9331; $n_\alpha^{24,1}$: 1,4944; $n_D^{24,1}$: 1,4977; $n_\beta^{24,1}$: 1,5061 (C., *A. ch.* [9] **16**, 165). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel 5-Methyl-1.1.3.3-tetrapropyl-cyclohexanon-(2), bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 5-Methyl-1.1.3.3-tetraallyl-cyclohexanol-(2) (C., *C. r.* **159**, 76). Bildet kein Oxim.

4. ***4-Methyl-1-isopropyl-2.2.4-triallyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Triallylthujon*** $C_{19}H_{28}O$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{—}C[CH(CH_3)_2]\text{————}C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\\HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Diallylthujon[2]) (S. 185) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in siedendem Xylol (HALLER, *C. r.* **157**, 967). — Kp_{21}: 173—175° (korr.). D_4^{20}: 0,9467. n_D^{20}: 1,5016.

13. 3-Bornyliden-campher $C_{20}H_{30}O$, s. nebenstehende Formel (S. 382).

$$\begin{array}{l}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \quad H_2C\text{—}CH\text{———}CH_2\\ \quad\; | \quad C(CH_3)_2 \quad | \qquad\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C\text{—}CH\text{———}C\text{====}C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH_2\end{array}$$

B. In geringer Menge beim Erhitzen von Campher mit Natriummethylat in Methanol auf 180°, neben Isodicampher (Syst. No. 672) (GUERBET, *C. r.* **166**, 1049).

---

[1]) Ist nach HEILBRON, IRVING (*Soc.* **1928**, 2325) dimer und schmilzt bei 134—135°.

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 8.

14. 1-Isopropyl-4-[4³-oxo-dodecen-(4¹)-yl]-benzol, n-Nonyl-[4-isopropyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-dodecylen $C_{21}H_{32}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus Cuminaldehyd und Methyl-n-nonyl-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, W. MEYER, *B.* 43, 1864). — Nadeln. F: 144°.

15. 1-Methyl-4-isopropyl-2-[α-isoamyl-benzyl]-cyclohexanon-(3), 2-[α-Isoamyl-benzyl]-p-menthanon-(3), 2-[α-Isoamyl-benzyl]-menthon $C_{22}H_{34}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH(CH_3)—CH_2}{CO \cdot CH[CH(CH_3)_2]}>CH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Verseifen des Benzoats des 1-Methyl-4-isopropyl-2-[α-isoamyl-benzyl]-cyclohexen-(2)-ols-(3) mit alkoh. Kalilauge (BOEDTKER, *C. r.* 154, 438). — Kp_{15}: 215°. $n_D^{20,2}$: 1,5057. $[\alpha]_D^{20,5}$: +13° 45′ (in Benzol).

16. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{44}O$.

S. 383, Z. 11 v. o. streiche „und α- und β-Chlordehydrocholestanon $C_{27}H_{43}OCl$".

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Oxo-Verbindungen C_9H_6O.

1. ***1³-Oxo-1-propinyl-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-propin, Phenylpropargylaldehyd, Phenylpropiolaldehyd*** $C_9H_6O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CHO$ *(S. 383).* Kp_{11}: 104—105° (MOUREU, ANDRÉ, *C. r.* 157, 896; *A. ch.* [9] 1, 120). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1081,7 kcal/Mol (M., A.).

2. ***3-Oxo-inden, Inden-(1)-on-(3), Ketoinden, Indon*** $C_9H_6O = C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO}{CH}>CH$.

1.2-Dichlor-3-oxo-inden, 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3), Dichlorindon $C_9H_4OCl_2 = C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO}{CCl}>CCl$ *(S. 384).* *B.* Aus Phenylpropiolsäure beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—210°, neben anderen Produkten (CLARKE, *Soc.* 97, 895). — Kp_{14}: ca. 138—145° (CL.). Absorptionsspektrum: HANTZSCH, *A.* 392, 295.

Hexachlor-3-oxo-inden, Hexachlorinden-(1)-on-(3), Perchlorindon $C_9OCl_6 = C_6Cl_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO}{CCl}>CCl$ *(S. 384).* *B.* Aus 1.2.4.5.6.7.8.9-Oktachlor-3-oxo-8.9-dihydro-inden beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat oder beim Behandeln mit $SnCl_2$ (ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* 394, 22).

1.2-Dibrom-3-oxo-inden, 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3), Dibromindon $C_9H_4OBr_2 = C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO}{CBr}>CBr$ *(S. 385).* *B.* Bei Einw. von PCl_5 in absol. Äther auf α.β-Dibrom-zimtsäure vom Schmelzpunkt 100° und folgendem Erwärmen des entstandenen Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (STOERMER, HEYMANN, *B.* 46, 1265). — Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1.2-Dibrom-3-oxy-3-methyl-inden und 1-Brom-2-jod-inden-(1)-on-(3) (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* 45, 568). Mit Methylmagnesiumbromid entsteht nur 1.2-Dibrom-3-oxy-3-methyl-inden (S., K.).

1.x-Dibrom-3-oxo-inden, Dibromindon $C_9H_4OBr_2 = C_6H_3Br\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO}{CBr}>CH$. *B.* Aus 1-Benzylamino-inden-(1)-on-(3) (Syst. No. 1695) beim Erhitzen mit überschüssigem Brom in Chloroform (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* 45, 574). — Schwach rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, CS_2, Chloroform, Benzol, Ligroin und Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure sowie in heißer Kalilauge.

2-Brom-1-jod-3-oxo-inden, 2-Brom-1-jod-inden-(1)-on-(3), Bromjodindon $C_9H_4OBrI = C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO}{CI}>CBr$ *(S. 385).* Wird von SIMONIS, KIRSCHTEN (*B.* 45, 570 Anm. 2) als 1-Brom-2-jod-inden-(1)-on-(3) erkannt.

---

[1]) Ist nach HEILBRON, IRVING (*Soc.* 1928, 2325) dimer und schmilzt bei 150°.

1-Brom-2-jod-3-oxo-inden, 1-Brom-2-jod-inden-(1)-on-(3) $C_9H_4OBrI = C_6H_4<^{CO}_{CBr}>CI$. Ist die von ROSER, HASELHOFF (*A.* **247**, 147) als 2-Brom-1-jod-inden-(1)-on-(3) bezeichnete Verbindung. — *B.* Neben 1.2-Dibrom-3-oxy-3-methyl-inden aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 568). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 158°. Sublimiert von 80° an unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3); mit überschüssigem Brom entsteht 2.2.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(1). Bei Einw. von Benzylamin in heißem Alkohol bildet sich 2-Jod-1-benzyl-amino-inden-(1)-on-(3). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 212—214°.

1-Brom-2-jod-3-oximino-inden, Bromjodindonoxim $C_9H_5ONBrI = C_6H_4<^{C(:N\cdot OH)}_{CBr}>CI$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus 1-Brom-2-jod-inden-(1)-on-(3) beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 575). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Eisessig, CS_2, Chloroform und Benzol mit gelber Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Siehe bei der höherschmelzenden Form. — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 202° (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 575). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Eisessig, CS_2, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure sofort blutrot und löst sich dann darin mit roter Farbe, die in der Wärme verblaßt.

2. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***1³-Oxo-1-butinyl-benzol, Phenyl-acetyl-acetylen, γ-Oxo-α-phenyl-α-butin*** $C_{10}H_8O = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 385)*. *B.* Aus Phenylacetylen-natrium und Acetylbromid in absol. Äther unter Kühlung (ANDRÉ, *C. r.* **151**, 76; *A. ch.* [8] **29**, 563). — Kp_{12}: 122—124° (A.); Kp_{13}: 123—124° (MOUREU, A., *A. ch.* [9] **1**, 122). D^{22}: 1,024 (A.); D_4^{20}: 1,0223 (MOU., MÜLLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 276). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1235,6 kcal/Mol (MOU., A., *C. r.* **157**, 896; *A. ch.* [9] **1**, 122). n_D^{22}: 1,5728 (A.); n_D^{20}: 1,5710 (MOU., MU., V.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Drehung: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 276. — Gibt mit Dipropylamin in Petroläther γ-Oxo-α-dipropylamino-α-phenyl-α-butylen (A., *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 576). Liefert bei Einw. von Piperidin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther Benzoylaceton (A., *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581).

2. ***1-Oxo-1.2-dihydro-naphthalin und 1-Oxo-1.4-dihydro-naphthalin*** $C_{10}H_8O = C_6H_4<^{CO-CH_2}_{CH=CH}$ und $C_6H_4<^{CO-CH}_{CH_2-CH}$.

2.2.3.4-Tetrachlor-1-oxo-1.2-dihydro-naphthalin oder 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin (F: 104—105°) $C_{10}H_4OCl_4 = C_6H_4<^{CO-CCl_2}_{CCl=CCl}$ oder $C_6H_4<^{CO-CCl}_{CCl_2-CCl}$ *(S. 387)*. Zur Konstitution vgl. WEIGERT, *Z. El. Ch.* **24**, 236.

2.2.3.4-Tetrachlor-1-oxo-1.2-dihydro-naphthalin oder 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin (F: 115,5°) $C_{10}H_4OCl_4 = C_6H_4<^{CO-CCl_2}_{CCl=CCl}$ oder $C_6H_4<^{CO-CCl}_{CCl_2-CCl}$ *(S. 387)*. Zur Konstitution vgl. WEIGERT, *Z. El. Ch.* **24**, 222. — Rhombisch bipyramidal. Röntgenogramm: W. Lichtabsorption der Krystalle sowie der Lösungen in Äther und Benzol: W. Phototropisches Verhalten im polarisierten Licht: W.

S. 387, Z. 14 v. u. vor „Gemisch" schalte ein „nicht gekühltes"; hinter „2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin" schalte ein „und 10 Tln. Eisessig".

3. ***3-Oxo-1-methyl-inden, 1-Methyl-inden-(1)-on-(3)*** $C_{10}H_8O = C_6H_4<^{CO}_{C(CH_3)}>CH$. *B.* Aus der höherschmelzenden β-Methyl-zimtsäure beim Behandeln mit etwa 100%iger Schwefelsäure bei —5° (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 982). — Stechend riechendes gelbes Öl. Kp_{19}: 140—141°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in CS_2 2.5(?)-Dibrom-1-methyl-inden-(1)-on-(3).

Semicarbazon $C_{11}H_{11}ON_3 = C_{10}H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbes Krystallpulver (aus Amylalkohol). F: 208—216° (Zers.) (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 983).

2.5 (?) - Dibrom - 1 - methyl - inden - (1) - on - (3) $C_{10}H_6OBr_2 = C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{C(CH_3)}\rangle CBr$. *B.* Aus 1-Methyl-inden-(1)-on-(3) und Brom in CS_2 (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 983). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 157—157,5°. Schwer löslich in Alkohol. — Die alkoh. Lösung färbt sich beim Zufügen von Natronlauge dunkelbraun.

4. ***3 - Oxo - 2 - methyl - inden, 2 - Methyl - inden - (1) - on - (3)*** $C_{10}H_8O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 91—92° beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —2° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 55; ST., LAAGE, *B.* **50**, 985). — Tiefgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Besitzt einen sehr stechenden, in großer Verdünnung jedoch süßlich honigähnlichen Geruch. F: 47—47,5°. Kp_{16}: 119—120°; Kp_9: 107° bis 108°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfließt beim Aufbewahren zu einem zähen gelben Öl. Liefert ein öliges Dibromid. Einw. von Hydroxylamin und Phenylhydrazin: ST., V.

Semicarbazon $C_{11}H_{11}ON_3 = C_{10}H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tiefgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192—193° (Zers.) (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 56).

3. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$.

1. ***1[3]-Oxo-1-[pentin-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-pentin, Phenylpropionyl-acetylen*** $C_{11}H_{10}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 388)*. *B.* Aus Phenylacetylen-natrium beim Behandeln mit Propionylbromid in absol. Äther unter Kühlung (ANDRÉ, *C. r.* **151**, 76; *A. ch.* [8] **29**, 563). — Kp_{12}: 134—135° (A.). D^{23}: 1,007 (A.); D_4^{20}: 1,0057 (MOUREU, MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 277). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1386,1 kcal/Mol (MOU., A., *C. r.* **157**, 896; *A. ch.* [9] 1, 122). n_D^{23}: 1,5615 (A.); n_D^{20}: 1,5600 (MOU., MU., V.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Drehung: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 277. — Liefert bei Einw. von Diäthylamin γ-Oxo-α-diäthylamino-α-phenyl-α-amylen; reagiert analog mit Cyclohexylamin (A., *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 571). Bei Einw. von Piperidin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther entsteht ω-Propionyl-acetophenon (A., *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581).

2. ***1.2-Benzo-cyclohepta-dien-(1.3)-on-(5)*** $C_{11}H_{10}O$ =

```
HC=CH-C-CH2·CH2
|      ||        >CO.
HC=CH-C-CH : CH
```

6.7 - Dibrom - 1.2 - benzo - cycloheptadien - (1.3) - on-(5) $C_{11}H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) bei Einw. von Brom in CS_2 (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 7). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 204°.

```
HC=CH-C-CHBr · CHBr
|      ||           >CO
HC=CH-C-CH=====CH
```

3. ***3 - Oxo - 1 - äthyl - inden, 1 - Äthyl - inden - (1) - on - (3)*** $C_{11}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)}\rangle CH$. *B.* Aus der labilen β-Äthyl-zimtsäure (F: 93—94°) beim Behandeln mit etwa 100%iger Schwefelsäure (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 984). — Gelbe Krystalle. F: 43,5°. Kp_{20}: 158—159°. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren sowie teilweise bei der Vakuumdestillation. Liefert beim Behandeln mit Brom in CS_2 2.3.x-Tribrom-3-äthyl-hydrindon-(1) und ein Öl, aus dem bei 115° 2.x-Dibrom-1-äthyl-inden-(1)-on-(3) entsteht.

Semicarbazon $C_{12}H_{13}ON_3 = C_{11}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 177,5° (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 984).

2.x-Dibrom-1-äthyl-inden-(1)-on-(3) $C_{11}H_8OBr_2 = C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)}\rangle CBr$. *B.* Aus 1-Äthyl-inden-(1)-on-(3) beim Behandeln mit Brom in CS_2 und Erhitzen des neben 2.3.x-Tribrom-3-äthyl-hydrindon-(1) entstandenen Öls auf 115° (STOERMER, LAAGE, *B.* **50**, 985). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 108,5°.

4. ***3 - Oxo - 2 - äthyl - inden, 2 - Äthyl - inden - (1) - on - (3)*** $C_{11}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der öligen α-Äthyl-zimtsäure bei Einw. von konz. Schwefelsäure (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 58). — Gelbes Öl. Riecht intensiv. Die Dämpfe greifen Augen und Schleimhäute an.

Semicarbazon $C_{12}H_{13}ON_3 = C_{11}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 58).

4. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$.

1. *1³-Oxo-1-[hexin-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-hexin, Phenylbutyryl-acetylen* $C_{12}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 390)*. *B.* Aus Phenylacetylennatrium und Butyrylbromid in Äther unter Kühlung (ANDRÉ, *C. r.* **151**, 76; *A. ch.* [8] **29**, 563). — Kp_{13}: 145—146° (A.). D^{23}: 0,988 (A.); D_4^{25}: 0,9858 (MOUREU, MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 277). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1538,4 kcal/Mol (MOU., A., *C. r.* **157**, 896; *A. ch.* [9] **1**, 122). n_D^{23}: 1,5525 (A.); n_D^{25}: 1,5517 (MOU., MU., V.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Drehung: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 277. — Bei Einw. von Diäthylamin entsteht γ-Oxo-α-diäthylamino-α-phenyl-α-hexylen (A., *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 575). Liefert beim Behandeln mit Piperidin und darauf mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther ω-Butyryl-acetophenon (A., *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581).

2. *1⁵-Oxo-1-[hexadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-phenyl-α.γ-hexadien, Cinnamalaceton* $C_{12}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 390)*. *B.* Zur Bildung aus Zimtaldehyd und Aceton in alkal. Lösung nach DIEHL, EINHORN (*B.* **18**, 2321) vgl. BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2693. — F: 68—69° (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1483). Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Refraktion in Chloroform: SM. — Zersetzt sich beim Aufbewahren (SM.). Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Alkohol oder Methanol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium Methyl-[δ-phenyl-butyl]-keton (BORSCHE, *B.* **44**, 2594; PAAL, *B.* **45**, 2222). Beim Behandeln mit Furfurol in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge erhält man Cinnamal-furfural-aceton (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2701) und α.γ.ε-Tris-cinnamalacetyl-β.δ-difuryl-pentan (Syst. No. 2796) (GIUA, *G.* **47** I, 87). Die Lösungen von Cinnamalaceton in konz. Schwefelsäure, in alkoh. Salzsäure, in Eisessig-Chlorwasserstoff sowie in Benzol bei Gegenwart von $SnCl_4$ sind tieforangefarben (PFEIFFER, *A.* **383**, 110).

5. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O$.

1. *1⁵-Oxo-1-[heptin-(1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-phenyl-γ-heptin, β-Phenäthyl-propionyl-acetylen, δ-Phenyl-α-propionyl-α-butin* $C_{13}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des δ-Phenyl-α-butins und Propionylchlorid in Benzol oder Äther (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 566). — Gelbliche Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{13}: 162—163° (A.; MOUREU, A., *A. ch.* [9] **1**, 124). D^0: 1,0156; D^{19}: 1,0070 (A.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1686,9 kcal/Mol (MOU., A., *C. r.* **157**, 896; *A. ch.* [9] **1**, 124). n_D^{19}: 1,5296 (A.). — Liefert beim Behandeln mit Piperidin ε-Oxo-γ-piperidino-α-phenyl-γ-heptylen, das bei Einw. von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther in α-Benzyl-α'-propionyl-aceton übergeht (A., *A. ch.* [8] **29**, 577, 583).

2. *γ-Oxo-ε-methyl-α-phenyl-α-hexin, Phenyl-isovaleryl-acetylen* $C_{13}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylacetylen-natrium und Isovalerylbromid in Äther (ANDRÉ, *C. r.* **151**, 76; *A. ch.* [8] **29**, 563). — Kp_{12}: 149—151° (A.). D^{20}: 0,969 (A.); D_4^{25}: 0,9858 (MOUREU, MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 277). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1721,1 kcal/Mol (MOU., A., *C. r.* **157**, 896; *A. ch.* [9] **1**, 123). n_D^{20}: 1,5405 (A.); n_D^{25}: 1,5410 (MOU., MU., V.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Drehung: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 277. — Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und K_2CO_3 in verd. Alkohol 3-Isobutyl-5-phenyl-isoxazol (A., *A. ch.* [8] **29**, 591). Beim Behandeln mit Diäthylamin und darauf mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther entsteht ω-Isovaleryl-acetophenon (A., *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581).

3. *1-Benzyl-cyclohexen-(1)-on-(6)* $C_{13}H_{14}O = H_2C<\substack{CH_2—CO \\ CH_2—CH}>C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Oxim (s. u.) beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1222). — Öl. Kp_{16}: 174°. $D_4^{21,6}$: 1,0616. $n_\alpha^{21,6}$: 1,5575; $n_D^{21,6}$: 1,563; $n_\beta^{21,6}$: 1,5764; $n_\gamma^{21,6}$: 1,5886.

Oxim $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_7{:}N \cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Benzyl-cyclohexens-(1) beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig und Zufügen von konz. Schwefelsäure (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1222). — Nadeln (aus Methanol). F: 136—138°.

Semicarbazon $C_{14}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_7{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 157—161° (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1222).

4. *1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)* $C_{13}H_{14}O = H_2C<\substack{CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CO———CH}>C \cdot CH_3$ *(S. 392)*.

S. 392, Z. 21 v. o. statt „Benzalaceton" lies „ms-Benzal-acetylaceton".

Oxim des 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-ons-(5) $C_{13}H_{14}ONCl = C_{13}H_{13}Cl{:}N \cdot OH$ *(S. 393)*.

S. 393, Z. 14 v. u. statt „Äther" lies „Alkohol".

5. ***1-Allyl-1-benzoyl-cyclopropan*** $C_{13}H_{14}O = \frac{H_2C}{H_2C}>C(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzoylcyclopropans beim Erwärmen mit Allyljodid in Benzol (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1569). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 136—137°.

6. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}O$.

1. ***1²-Oxo-1-[octin-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-octin, Phenyl-capronyl-acetylen*** $C_{14}H_{16}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylacetylen-natrium und Capronylbromid in Äther (ANDRÉ, *C. r.* **151**, 76; *A. ch.* [8] **29**, 564). — F: 14—15°; Kp_{12}: 170—172° (A.). D^{20}: 0,965 (A.); D^{0}_{4}: 0,9650 (MOUREU, MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 277). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1833,7 kcal/Mol (MOU., A., *C. r.* **157**, 896; *A. ch.* [9] **1**, 123). n_D^{20}: 1,5352 (A.); n_D^{25}: 1,5323 (MOU., MU., V.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Drehung: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 277. — Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und K_2CO_3 in verd. Alkohol 3-n-Amyl-5-phenyl-isoxazol, mit Hydrazinsulfat und K_2CO_3 in verd. Alkohol 3-n-Amyl-5-phenyl-pyrazol (A., *A. ch.* [8] **29**, 590). Bei Einw. von Piperidin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther entsteht ω-Capronyl-acetophenon (A., *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581).

2. ***ε-Oxo-δ-allyl-ε-phenyl-α-amylen, δ-Benzoyl-α.ζ-heptadien, ω.ω-Diallyl-acetophenon*** $C_{14}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Aus ω-Allyl-acetophenon beim Behandeln mit Natriumamid und darauf mit Allyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 828). — Kp_{18}: 144—146°.

7. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{18}O$.

1. ***ε-Oxo-δ-methyl-δ-allyl-ε-phenyl-α-amylen, δ-Methyl-δ-benzoyl-α.ζ-heptadien, ω-Methyl-ω.ω-diallyl-acetophenon*** $C_{15}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-allyl-acetophenon beim Behandeln mit Natriumamid und darauf mit Allyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 827). — Kp_{14}: 155—156°.

2. ***γ-Oxo-γ-cyclohexyl-α-phenyl-α-propylen, Cinnamoylcyclohexan, Cyclohexyl-styryl-keton, ω-Benzal-hexahydroacetophenon*** $C_{15}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Methyl-cyclohexyl-keton und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung (KOHLER, BURNLEY, *Am.* **43**, 416) oder in Gegenwart von Natriummethylat (FRÉZOULS, *C. r.* **154**, 1708). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58° (K., B.), 58—59° (FR.). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin (K., B.); schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol (FR.). — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther Cyclohexyl-[β-phenyl-butyl]-keton und reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (K., B.).

3. ***γ-Oxo-α-cyclohexyl-γ-phenyl-α-propylen, Hexahydrobenzal-acetophenon*** $C_{15}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Hexahydrobenzaldehyd und Acetophenon in Gegenwart von Natriummethylat (FRÉZOULS, *C. r.* **154**, 1707). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther und Aceton.

4. ***1.1-Dimethyl-3-benzal-cyclohexanon-(2)*** $C_{15}H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - C(CH_3)_2}{CH_2-C(:CH\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (HALLER, *C. r.* **157**, 180; H., CORNUBERT, *C. r.* **170**, 701). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—82,5°; Kp_{20}: 191—192° (korr.) (H., C.).

8. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{20}O$.

1. ***ε-Oxo-δ-äthyl-δ-allyl-ε-phenyl-α-amylen, δ-Äthyl-δ-benzoyl-α.ζ-heptadien, ω-Äthyl-ω.ω-diallyl-acetophenon*** $C_{16}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des ω-Äthyl-ω-allyl-acetophenons beim Behandeln mit Allylbromid (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 828). — Kp_{14}: 160—162°. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin.

2. *1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6), 2-Phenyl-camphanon-(6), 6-Phenyl-campher* $C_{16}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-camphanol-(6) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 102). — F: 68°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol anscheinend 2-Phenyl-camphanol-(6). Beim Behandeln mit Amylnitrit und Natrium-kalium-amid entsteht 5-Isonitroso-2-phenyl-camphanon-(6).

$C_6H_5 \cdot HC—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH_2$

Oxim $C_{16}H_{21}ON = C_{16}H_{20}:N\cdot OH$. F: 141—142,5° (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 103).

Semicarbazon $C_{17}H_{23}ON_3 = C_{16}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 189—190° (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 103).

9. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O$.

1. *1-Methyl-4-isopropyl-2-benzal-cyclohexanon-(3), 2-Benzal-p-menthanon-(3), 2-Benzal-menthon* $C_{17}H_{22}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\\CH_2———CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 397).*

S. 397, Z. 9 v. o. statt: „1-Benzalmenthon" lies: „2-Benzal-menthon".

Linksdrehendes öliges 2-Benzal-menthon. *B.* Aus dem öligen 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 378). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 189°. D_4^{20}: 1,0105. n_D^{20}: 1,5403. $[\alpha]_D^{20}$: —82° 23′ (in Benzol). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure, α-Methyl-α′-isopropyl-adipinsäure und α-Isopropyl-glutarsäure. Beim Behandeln mit HCl in essigsaurer Lösung entsteht öliges 2-[α-Chlor-benzyl]-p-menthanon-(3). Gibt mit Hydroxylamin Hydroxylaminobenzylmenthon vom Schmelzpunkt 160° (Syst. No. 1938). Beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge bilden sich Menthon, Benzoesäure und Benzylalkohol. Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu einem 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 156° bis 157°.

Ein krystallisiertes linksdrehendes 2-Benzal-menthon (Kp_{12}: 189°; D_4^{20}: 1,0207; n_D^{20}: 1,5555; $[\alpha]_D^{21,5}$: —116° 48′ in Benzol) lieferte beim Behandeln mit Natrium in feuchtem Äther linksdrehendes 2-Benzyl-p-menthanol-(3) (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 365).

2. *1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzyl-cyclohexanon-(6), 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-on-(6), Benzyldihydrocarvon* $C_{17}H_{22}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO———CH_2\\CH(CH_2\cdot C_6H_5)—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Linksdrehende Form. *B.* Aus d-Carvon beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RUPE, TOMI, *B.* 47, 3070). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°. Kp_{11}: 181—184°. $[\alpha]_D^{20}$: —20,48° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., T.; R., *A.* 409, 346, 350. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig, mit $KMnO_4$ in Aceton oder mit Ozon in Eisessig 1-Methyl-2-benzyl-4-acetyl-cyclohexanon-(6). Beim Behandeln mit PCl_5 und folgender Reduktion des entstandenen Chlorids mit Natrium und Alkohol entsteht 2-Benzyl-p-menthadien-(5.8(9)). Beim Eintragen in auf 200—210° erhitztes Kaliumhydroxyd bildet sich Carvacrol. Liefert bei Einw. von Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat eine Verbindung $C_{18}H_{27}O_2N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{27}O_2N_3$. *B.* Aus 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-on-(6) beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (RUPE, TOMI, *B.* 47, 3074). — Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei kurzem Kochen in alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure in die Komponenten. Beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr.-alkoh. Natronlauge entsteht das Oxim des 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-ons-(6).

Oxim $C_{17}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_7(C_7H_7)(C_3H_5):N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (RUPE, TOMI, *B.* 47, 3073).

3. *1.7.7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzyl-campher* $C_{17}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

a) *3-Benzyl-d-campher* $C_{17}H_{22}O$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ *(S. 398).* *B.* Aus d-Campher beim Behandeln mit Natriumamid und darauf mit Benzylchlorid in Toluol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* 158, 757; *A. ch.* [9] 9, 213). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf α-Brommethyl-campher (RUPE, AKERMANN, *Helv.* 2, 231). Zur Bildung aus Benzal-d-campher vgl. R., A. — Kp_{12}: 175° (H., L.);

Kp_{16}: 180—181° (R., A.). $[\alpha]_D^{16}$: +146° 25′ (in Alkohol; c = 4,5), +149° 43′ (in Alkohol; c = 6,2) (H., L.); zur Drehung vgl. auch R., A.

Oxim $C_{17}H_{23}ON = C_{17}H_{22}:N\cdot OH$ *(S. 398)*. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure sowie bei Einw. von Acetylchlorid das Nitril der rechtsdrehenden [2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-benzyl-essigsäure (Benzyl-α-campholensäure) (Syst. No. 950) (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] 9, 247).

b) **Substitutionsprodukt eines** ***3-Benzyl-camphers*** $C_{17}H_{22}O = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$ von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.

3-[α-Brom-benzyl]-d-campher $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CHBr\cdot C_6H_5}$ *(S. 399)*. Konnte von RUPE, BLECHSCHMIDT (*B.* 51, 172) nicht erhalten werden.

10. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{24}O$.

1. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-cinnamoyl-cyclopentan, [1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-styryl-keton*** $C_{18}H_{24}O = CH_3\cdot HC\langle{}^{C(CH_3)_2-C(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}_{CH_2\text{———}CH_2}$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei Einw. von konz. Natronlauge oder von trocknem Chlorwasserstoff auf eine alkoh. Lösung von 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan und Benzaldehyd (RUPE, KLOPFENBURG, *Helv.* 2, 372). — Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 45°. $[\alpha]_D^{20}$: +54,29° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., KL. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-β-phenäthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-β-Phenäthyl-d-campher*** $C_{18}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[β-Phenyl-äthyliden]-d-campher bei Einw. von Natriumamalgam und Essigsäure in Methanol (RUPE, ISELIN, *B.* 49, 48). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 60—61°. Kp_{11}: 201—202°. $[\alpha]_D^{20}$: +22,82° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., I.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad |\qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

11. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{26}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[γ-phenyl-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[γ-Phenyl-propyl]-d-campher*** $C_{19}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. *S. 399*). *B.* Aus 3-[γ-Phenyl-propyliden]-d-campher beim Behandeln mit Natriumamalgam und Essigsäure in Methanol (RUPE, ISELIN, *B.* 49, 49). — Öl. Kp_{12}: 208—210° (korr.). D_4^{20}: 1,008. n_α: 1,5251; n_D: 1,5288; n_β: 1,5384. $[\alpha]_D^{20}$: +52,37° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., I.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad |\qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-äthyl-3-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Äthyl-3-benzyl-d-campher*** $C_{19}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Benzyl-d-campher beim Erhitzen mit Natriumamid und dann mit Äthyljodid in Xylol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* 158, 758; *A. ch.* [9] 9, 226). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 193°. $[\alpha]_D^{20}$: +90° 37′ bis +91° 30′ (in Alkohol) (H., L., *C. r.* 158, 759); $[\alpha]_D^{20}$: +79° 4′ (in Alkohol; c = 8,1) (H., L., *A. ch.* [9] 9, 227).

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad |\qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

12. ε-Oxo-α-phenyl-α.γ-tetradecadien, Cinnamalmethyl-n-nonyl-keton

$C_{20}H_{28}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Methyl-n-nonyl-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, MEYER, *B.* 43, 1862). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 83°.

Oxim $C_{20}H_{29}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* 43, 1863). — Liefert bei der trocknen Destillation 2-Nonyl-6-phenyl-pyridin.

Semicarbazon $C_{21}H_{31}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 154° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* 43, 1863).

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O$.

1. *1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)* $C_{11}H_8O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=CH}>CO$. *B.* Aus 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-carbonsäure-(4) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 200° (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 7). — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). F: 66—67° (TH., W.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (TH., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5) (TH., W.). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin (TH., W.). Mit Diphenylketen-Chinolin bei 130° bildet sich 5-Diphenylmethylen-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6) (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 127). Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., K.

2. *1¹-Oxo-1-methyl-naphthalin, α-Naphthaldehyd* $C_{11}H_8O = C_{10}H_7\cdot CHO$ *(S. 400)*. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von α-naphthoesaurem Calcium und Calciumformiat (LUGLI, *G.* **11**, 394). Zur Bildung nach BODROUX (*C. r.* **138**, 701) aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Orthoameisensäuretriäthylester vgl. KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 67. {Durch Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid auf Äthoxymethylenanilin . . . . . . (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275}; GATTERMANN, *A.* **393**, 227). — Liefert beim Erwärmen mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade 2-Phenyl-4-α-naphthylmethylen-oxazolon-(5) (Syst. No. 4287) (K.; vgl. ERLENMEYER, *A.* **337**, 265).

α-Naphthaldazin $C_{22}H_{16}N_2 = C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 401)*. F: 156° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 481). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (C.). Thermische Analyse des Systems mit Benzaldazin (Eutektikum bei 80° und 32 Gew.-% α-Naphthaldazin): PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 458.

α-Naphthaldazintetrabromid $C_{22}H_{16}N_2Br_4 = C_{10}H_7\cdot CHBr\cdot NBr\cdot NBr\cdot CHBr\cdot C_{10}H_7$. Zur Konstitution vgl. a. REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 221. — *B.* Aus α-Naphthaldazin beim Behandeln mit Brom in CCl_4 (C.). Ziegelrotes krystallines Pulver. F: 170—172°. Leicht löslich in CCl_4 und Chloroform. Wird durch Alkohol unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Liefert bei Einw. von Aceton Bromaceton und α-Naphthaldazindihydrobromid.

α-Naphthaldazindihydrobromid $C_{22}H_{16}N_2 + 2HBr$. *B.* Aus α-Naphthaldazintetrabromid beim Behandeln mit Aceton (C.). Gelbes Pulver.

α-Naphthaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{11}ON_3 = C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (GATTERMANN, *A.* **393**, 227).

2-Chlor-naphthaldehyd-(1) $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-1-dichlormethyl-naphthalin mit Essigsäure (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Alkohol, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die hellgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Zufügen von Salpetersäure blutrot.

2-Chlor-naphthaldehyd-(1)-dimethylacetal $C_{13}H_{13}O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-1-dichlormethyl-naphthalin mit Natriummethylat in Methanol auf 100° (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2100). — Prismen (aus Alkohol). F: 86°.

Azin des 2-Chlor-naphthaldehyds-(1) $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 = C_{10}H_6Cl\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6Cl$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 195° (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2101). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

2-Chlor-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon $C_{12}H_{10}ON_3Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2101). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

3. *2-Oxo-1-methylen-1.2-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.2)-methid-(1)* $C_{11}H_8O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)\cdot CO}{CH=\!=\!=CH}$ *(S. 401)*. Besitzt nach PUMMERER, CHERBULIEZ (*B.* **47**, 2959) und FRIES, LOHMANN (*B.* **54**, 2912 Anm. 2) nicht diese Konstitution und ist identisch mit der von PUMMERER, CHERBULIEZ „Dehydro-1-methyl-naphthol-(2)" genannten Verbindung $C_{22}H_{18}O_2$ (Ergw. Bd. VI, S. 319).

6-Brom-naphthochinon-(1.2)-methid-(1) $C_{11}H_7OBr = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)\cdot CO}{CH=\!=\!=CH}$ *(S. 401)*. Besitzt nach PUMMERER, CHERBULIEZ (*B.* **47**, 2963) nicht diese Konstitution und ist identisch mit „Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) vom Schmelzpunkt 144°" (Ergw. Bd. VI, S. 320).

4. ***2¹-Oxo-2-methyl-naphthalin, β-Naphthaldehyd*** $C_{11}H_8O = C_{10}H_7\cdot CHO$ *(S. 401)*. *B.* Zur Bildung aus 2¹-Brom-2-methyl-naphthalin durch Einw. von Bleinitrat nach SCHULZE (*B.* **17**, 1530) vgl. KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 71. Aus β-Naphthoesäure beim Behandeln mit Natriumamalgam in borsaurer Lösung bei Gegenwart von saurem und neutralem Natriumsulfit (WEIL, *B.* **44**, 3058; W., OSTERMEIER, *B.* **54**, 3217). Zur Bildung nach BATTERSHALL (*A.* **168**, 116) durch Destillation eines Gemenges von β-naphthoesaurem Calcium und Calciumformiat vgl. BEHREND, LUDEWIG, *A.* **379**, 352. Aus β-Naphthylmagnesiumbromid und Orthoameisensäureester in Äther (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **44**, 447). [Durch Einw. von β-Naphthylmagnesiumbromid auf Äthoxymethylenanilin ...... (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275); GATTERMANN, *A.* **393**, 228). — Liefert beim Erhitzen mit bernsteinsaurem Natrium und Acetanhydrid auf 108—114° und folgenden Behandeln mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure γ-[Naphthyl-(2)]-paraconsäure (B., L.). Bei der Kondensation mit Brenzweinsäure entstehen zwei stereoisomere β-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-paraconsäuren (B., KLINCKHARD, *A.* **379**, 364). — Liefert beim Erwärmen mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad 2-Phenyl-4-β-naphthylmethylen-oxazolon-(5) (Syst. No. 4287) (KI.; vgl. ERLENMEYER, *A.* **337**, 265). — Das Phenylhydrazon schmilzt nach GATTERMANN (*A.* **393**, 228) bei 205—206° (Zers.), nach WEIL, OSTERMEIER (*B.* **54**, 3217) bei 217—218°.

β-Naphthaldazin $C_{22}H_{16}N_2 = C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 401)*. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (GATTERMANN, *A.* **393**, 228).

1-Nitro-naphthaldehyd-(2) $C_{11}H_7O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Permanganat in verd. Natronlauge (MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1241). — Blättchen (aus Ligroin). F: 99°. Flüchtig mit Wasserdampf. Verbindet sich mit Bisulfit.

2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$.

1. ***4-Methyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH=C\cdot CH_3\\ \\ CH=CH\end{matrix}>CO$. *B.* Aus Phthalaldehyd und Methyläthylketon in verd. Natronlauge (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 9). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°.

2. ***1¹-Oxo-1-äthyl-naphthalin, α-Acetyl-naphthalin, Methyl-α-naphthyl-keton, α-Acetonaphthon*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 401)*. *B.* Entsteht frei von Methyl-β-naphthyl-keton bei Einw. von $AlCl_3$ auf Naphthalin und Acetylchlorid bei 0° in CS_2 (CAILLE, *C. r.* **153**, 393). — $n_D^{?}$: 1,622 (C.). — Liefert beim Erhitzen mit festem, farblosem Schwefelammonium unter Druck α-Äthyl-naphthalin und das Amid der α-Naphthylessigsäure (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 387). α-Äthyl-naphthalin entsteht auch bei der Reduktion von Methyl-α-naphthyl-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, *B.* **46**, 1840). Bei Einw. von Natriumamid in Benzol und folgender Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid entstehen Äthyl-α-naphthyl-keton, Isopropyl-α-naphthyl-keton und tert.-Butyl-α-naphthyl-keton (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175). Bei der Kondensation von Methyl-α-naphthyl-keton mit Benzaldehyd durch wäßr. Natronlauge in Alkohol, durch Natriummethylat in Methanol oder durch Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff erhält man 1-Cinnamoyl-naphthalin und ein öliges Produkt, das beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig [α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-α-naphthyl-keton vom Schmelzpunkt 170° liefert (ALBRECHT, *M.* **35**, 1495). — Verbindung mit Trinitrobenzol $C_{12}H_{10}O + C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 112° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1345).

S. 402, Z. 2 v. o. statt „B. 33" lies „B. 22".

Z. 19 v. o. statt „Methyl-α-naphthyl-keton" lies „Methyl-β-naphthyl-keton".

Semicarbazon $C_{13}H_{13}ON_3 = C_{10}H_7\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 402)*. F: 205° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1864).

α-Chloracetyl-naphthalin, Chlormethyl-α-naphthyl-keton, ω-Chlor-α-acetonaphthon $C_{12}H_9OCl = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Naphthalin bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (WIDMAN, *B.* **51**, 911). — Kp_{13}: 204—205°. — Liefert beim Behandeln mit 3-Acetyl-cumarin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat das Lacton der 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-α-naphthoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1).

3. ***2¹-Oxo-2-äthyl-naphthalin, β-Acetyl-naphthalin, Methyl-β-naphthyl-keton, β-Acetonaphthon*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 402)*. *B.* Zur Bildung aus Naphthalin und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* **33**, 562. — F: 56° (W., L.). — Liefert bei Einw. von Natriumamid und folgender Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid Äthyl-β-naphthyl-keton, Isopropyl-β-naphthyl-keton und tert.-Butyl-β-naphthyl-keton (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175).

4. ***2²-Oxo-2-äthyl-naphthalin, β-Oxo-α-[naphthyl-(2)]-äthan, β-Naphthyl-acetaldehyd*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

β-Oxo-α-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äthan, [1-Nitro-naphthyl-(2)]-acetaldehyd $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1244). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. — Bei Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{15}O_2N_3$ (F: 162°).

3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

1. ***4-Äthyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_4\langle{CH=C \cdot C_2H_5 \atop CH=CH}\rangle CO$. *B.* Aus Phthalaldehyd und Methylpropylketon beim Behandeln mit Natronlauge in verd. Methanol (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 10). — Gelbe Krystalle. F: 42—43°. Kp_{15}: 190—193°.

2. ***4.6-Dimethyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_4\langle{CH=C \cdot CH_3 \atop CH=C \cdot CH_3}\rangle CO$. *B.* Aus Phthalaldehyd und Diäthylketon in Alkohol beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 8). — Blättchen (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 85° (TH., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4.6-Dimethyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5) (TH., W.). Beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° entsteht 4.6-Dimethyl-5-diphenylmethylen-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6) (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 128). Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., K.

3. ***1¹-Oxo-1-propyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-propan, α-Propionyl-naphthalin, Äthyl-α-naphthyl-keton*** $C_{13}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 403)*. *B.* Entsteht frei von Äthyl-β-naphthyl-keton beim Zufügen von $AlCl_3$ zu einer Lösung von Naphthalin und Propionylchlorid in CS_2 bei 0° (CAILLE, *C. r.* **153**, 393). Aus Methyl-α-naphthyl-keton beim Behandeln mit Natriumamid auf dem Wasserbade in Benzol und folgenden Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Methyljodid (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175). — Kp: 305—308; n_D^{5}: 1,606 (C.).

4. ***2¹-Oxo-2-propyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(2)]-propan, β-Propionyl-naphthalin, Äthyl-β-naphthyl-keton*** $C_{13}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 403)*. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-keton beim Erwärmen mit Natriumamid in Benzol und folgenden Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Methyljodid (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff und festem Ätzkali die Verbindung $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(CH_3):C\langle{S \atop S}\rangle C:C(CH_3) \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 2775) (KELBER, SCHWARZ, *B.* **45**, 147).

5. Derivat eines ***Tetrahydrofluorenons*** $C_{13}H_{12}O = {C_6H_4 \atop C_6H_8}\rangle CO$.

Dinitro-tetrahydro-fluorenon (?) $C_{13}H_{10}O_5N_2 = {(O_2N)_2C_6H_2 \atop C_6H_8}\rangle CO$ (?). *B.* Aus Hexahydrofluoren (Ergw. Bd. V, S. 254) bei Einw. von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in Eisessig (PICTET, RAMSEYER, *B.* **44**, 2493; *A. ch.* [9] **10**, 305). — Hellgelbes amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 95—100°. Ziemlich löslich in Äther, Chloroform und CCl_4, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Alkalien. — Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid ein zersetzliches Oxim. Reduktion zum entsprechenden Diamin: P., R.

4. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$.

1. ***4-Propyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_4\langle{CH=C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \atop CH=CH}\rangle CO$. *B.* Aus Phthalaldehyd und Methylbutylketon beim Behandeln mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 10). — Hellgelbes Öl. Erstarrt in einer Kältemischung und wird bei Zimmertemperatur wieder flüssig. Kp_{12}: 188°.

2. ***1¹-Oxo-1-butyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-butan, α-Butyryl-naphthalin, Propyl-α-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 404)*. *B.* Entsteht frei von Propyl-β-naphthyl-keton beim Zufügen von $AlCl_3$ zu einer Lösung von Naphthalin und Butyrylchlorid in CS_2 bei 0° (CAILLE, *C. r.* **153**, 393). — n_D^{17}: 1,596.

3. ***α-Oxo-β-methyl-α-[naphthyl-(1)]-propan, α-Isobutyryl-naphthalin, Isopropyl-α-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 404)*. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton durch Behandeln mit Natriumamid in Benzol und folgende Einw. von Methyljodid (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175).

4. ***α-Oxo-β-methyl-α-[naphthyl-(2)]-propan, β-Isobutyryl-naphthalin, Isopropyl-β-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 405)*. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-keton bei Einw. von Natriumamid in Benzol und folgendem Erwärmen mit Methyljodid (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175).

5. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$.

1. ***ε-Oxo-η-methyl-α-phenyl-α.γ.ζ-octatrien, Isopropyliden-cinnamal-aceton*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$.

a) Hochschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der β-Form beim Kochen von Zimtaldehyd mit Mesityloxyd in alkoh. Kalilauge; beim Lösen des Reaktionsgemisches in Essigsäure und Zufügen von Alkohol fällt die α-Form aus (GHOSH, *Soc.* **115**, 299). Aus der β-Form beim Kochen mit Alkohol (GH.). — F: 180—182° (Zers.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Toluol. — Beim Kochen mit Essigsäure entsteht die β-Form.

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. *B.* Neben der α-Form beim Kochen von Zimtaldehyd mit Mesityloxyd in alkoh. Kalilauge (GHOSH, *Soc.* **115**, 299). Aus N-Nitroso-α.α-dimethyl-α'-styryl-γ-piperidon beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol unter Ausschluß von Sauerstoff (EVERS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1676). Aus der α-Form beim Kochen mit Essigsäure (GH.). — Gelbe Nadeln oder Platten (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 87,5° (E., G., GR.), 88° (Zers.) (GH.). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Toluol (GH.). — Geht beim Kochen mit Alkohol in die α-Form über (GH.).

2. ***1³-Oxo-1-n-amyl-naphthalin, γ-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-pentan, Äthyl-{β-[naphthyl-(1)]-äthyl}-keton*** $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$.

γ-Oxo-α-[2-chlor-naphthyl-(1)]-pentan, Äthyl-{β-[2-chlor-naphthyl-(1)]-äthyl}-keton $C_{15}H_{15}OCl = C_{10}H_6Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-{β-[2-chlor-naphthyl-(1)]-vinyl}-keton bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2105). — Zähflüssiges Öl.

3. ***δ-Oxo-β-methyl-δ-[naphthyl-(1)]-butan, α-Isovaleryl-naphthalin, Isobutyl-α-naphthyl-keton*** $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 405)*. *B.* Entsteht frei von Isobutyl-β-naphthyl-keton beim Behandeln von Naphthalin mit Isovalerylchlorid und $AlCl_3$ bei 0° in CS_2 (CAILLE, *C. r.* **153**, 393). — Kp: 319—322°. n_D^{17}: 1,582.

4. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α-[naphthyl-(1)]-propan, tert.-Butyl-α-naphthyl-keton, ω.ω.ω-Trimethyl-α-acetonaphthon*** $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton bei wiederholter Einw. von Natriumamid und darauf von Methyljodid in Benzol (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175). — Krystalle. F: 73—74°. Kp_{19}: 184—186°. — Wird beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol oder Toluol teilweise in Naphthalin und Pivalinsäureamid gespalten.

Oxim $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$. Nadeln. F: 198—199° (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175).

5. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α-[naphthyl-(2)]-propan, tert.-Butyl-β-naphthyl-keton, ω.ω.ω-Trimethyl-β-acetonaphthon*** $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-keton bei wiederholtem Behandeln mit Natriumamid und folgendem Erhitzen mit Methyljodid in Benzol (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175). — Dickes Öl. Kp_{16}: 184—186°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol β-Naphthoesäureamid, β-Naphthoesäure, Pivalinsäureamid und Naphthalin. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 74—75°.

Oxim $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$. Nadeln. F: 193—194° (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1175).

6. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{18}O$.

1. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α-[naphthyl-(1)]-butan, [α.α-Dimethyl-propyl]-α-naphthyl-keton, tert.-Amyl-α-naphthyl-keton, ω.ω-Dimethyl-ω-äthyl-α-acetonaphthon*** $C_{16}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton durch zweimalige Methylierung mit Natriumamid und Methyljodid und folgende Behandlung

mit Natriumamid und Äthyljodid (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1176). — Blaßgelbes Öl. Kp_{14}: 185—187°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol oder Toluol Naphthalin und Dimethyläthylacetamid.

Oxim $C_{16}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 171—172° (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1176).

2. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α-[naphthyl-(2)]-butan, [α.α-Dimethyl-propyl]-β-naphthyl-keton, tert.-Amyl-β-naphthyl-keton, ω.ω-Dimethyl-ω-äthyl-β-acetonaphthon*** $C_{16}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-β-naphthylketon durch zweimalige Methylierung mit Natriumamid und Methyljodid und folgende Behandlung mit Natriumamid und Äthyljodid (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1176). — Öl. Kp_{14}: 187° bis 189°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol oder Benzol β-Naphthoesäureamid, β-Naphthoesäure, Naphthalin und Dimethyläthylacetamid.

Oxim $C_{16}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 183—184° (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1176).

7. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{20}O$.

1. ***δ-Allyl-δ-benzoyl-α.ζ-heptadien, ε-Oxo-δ.δ-diallyl-ε-phenyl-α-amylen, ω.ω.ω-Triallyl-acetophenon*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)_3$. *B.* Aus ω-Allylacetophenon bei wiederholter Behandlung mit Natriumamid und Allyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 828). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 168—170°. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin.

2. ***1-Cyclopentyl-3-benzal-cyclopentanon-(2)*** $C_{17}H_{20}O$ = $H_2C\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH}$—$\overset{CH_2 \cdot CH_2}{CH \cdot CO}\rangle C:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) bei Einw. von Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **389**, 180) oder von wäßrigalkoholischer Natronlauge (HARRIES, WAGNER, *A.* **410**, 39). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (WAL.; H., WAG.). Kp_{10}: 240° (H., WAG.). Leicht löslich in Äther, Petroläther und absol. Alkohol, unlöslich in Wasser (H., WAG.).

3. ***2.6.6-Trimethyl-3-benzal-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(4), Benzaldihydroverbenon*** $C_{17}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem Dihydroverbenon und Benzaldehyd in Gegenwart von Alkalien (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1193). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 152—153°. Der Schmelzpunkt sinkt beim Aufbewahren auf 103—104°.

$C_6H_5 \cdot CH:C$—$CH(CH_3)$—CH ; CH_2 ; OC——CH——$C(CH_3)_2$

4. ***1.7.7-Trimethyl-3-benzal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzal-campher, α-Benzal-campher*** $C_{17}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—$C(CH_3)$—CO ; $C(CH_3)_2$; H_2C—CH——$C:CH \cdot C_6H_5$

a) ***3-Benzal-d-campher*** $C_{17}H_{20}O$ = $C_8H_{14}\langle{CO \atop C:CH \cdot C_6H_5}$ *(S. 407)*. *B.* Zur Bildung aus der Natriumverbindung des d-Camphers beim Behandeln mit Benzaldehyd in Toluol nach HALLER (*C. r.* **113**, 24) vgl. RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* **51**, 173. Aus α-Chlormethylen-d-campher und Phenylmagnesiumbromid in Äther (R., ISELIN, *B.* **49**, 37). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 98.5°; Kp_{13}: 195° bis 197° (R., I.). $[\alpha]_D^{20}$: +426,55° (in Benzol; p = 10) (R., I.; R., *A.* **409**, 332). Rotationsdispersion in Benzol: R., I.; R. Absorptionsspektrum: R., SILBERSTROM, *A.* **414**, 105; von Lösungen: LOWRY, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 906. — {Bei mehrwöchigem Stehen mit HBr in kaltem Eisessig entsteht 3-[α-Brom-benzyl]-campher, während beim Erhitzen mit HBr in Eisessig ..... (H., MI., *C. r.* **130**, 1362}; vgl. dagegen R., BL., *B.* **51**, 171).

3-[2-Nitro-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{14}\langle{CO \atop C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und der Natriumverbindung des d-Camphers in Äther, Benzol oder Toluol (WOOTTON, *Soc.* **97**, 412). — Hellbraune Prismen. F: 116—117°. $[\alpha]_D$: ca. +50° (in Chloroform).

3-[3-Nitro-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{14}\langle{CO \atop C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und der Natriumverbindung des d-Camphers in Äther, Benzol oder Toluol (WOOTTON, *Soc.* **97**, 412). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. $[\alpha]_D$: +311° (in Chloroform; c = 0,6).

3-[4-Nitro-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und der Natriumverbindung des d-Camphers in Benzol, Toluol oder Äther (WOOTTON, *Soc.* **97**, 410). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 156—157°. α_D: + 3,55° (in Chloroform; c = 1,55; l = 2). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

b) ***3-Benzal-dl-campher*** $C_{17}H_{20}O = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ *(S. 408).* Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 132.

8. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{22}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[β-phenyl-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[β-Phenyl-äthyliden]-d-campher*** $C_{18}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 38). —

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CH·CH2·C6H5
```

Schwach grünlichgelbes Öl. Kp_{12}: 199—202° (korr.); $Kp_{0,1}$: 124—126° (korr.). D_4^{20}: 1,0250. n_α: 1,5447; n_D: 1,5495; n_β: 1,5616. $[\alpha]_D^{20}$: + 129,00° (R., I.; R., *A.* **409**, 332). $[\alpha]_D^{20}$: + 115,72° (in Benzol; p = 10) (R., I.; R.). $[\alpha]_D^{20}$: + 129,83° (in Alkohol; p = 9,9) (R., I.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösungen in Alkohol und in Benzol: R., I.; R. — Beim Behandeln mit Ozon in CCl_4 und Zerlegen des entstandenen Ozonids mit Wasser entstehen Campherchinon, Benzoesäure, Camphersäure und Phenylessigsäure (R., I.).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[4-methyl-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[4-Methyl-benzal]-d-campher*** $C_{18}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 409).* *B.* Aus 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-β-p-tolyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (p-Tolyl-oxyhomocampholsäure) (Syst. No. 1086) beim Erhitzen mit Acetylchlorid (HALLER, *C. r.* **154**, 746). — Bei monatelanger Einw. einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig und nachfolgendem Behandeln mit Sodalösung entsteht als Hauptprodukt p-Tolyl-oxyhomocampholsäure (H., *C. r.* **154**, 744).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CH·C6H4·CH3
```

9. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{24}O$.

1. ***1-Cyclohexyl-3-benzal-cyclohexanon-(2)*** $C_{19}H_{24}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH-HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Aus 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) und Benzaldehyd (WALLACH, *A.* **381**, 103). — Blätter (aus Alkohol). F: 100°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[γ-phenyl-propyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[γ-Phenyl-propyliden]-d-campher*** $C_{19}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher und β-Phenäthyl-magnesiumbromid in Äther (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 41). — Gelbliches Öl. $Kp_{13,5}$: 208—210° (korr.); $Kp_{0,1}$: 152—154° (korr.). D_4^{20}: 1,0094. n_α: 1,5357; n_D: 1,5403; n_β: 1,5515. $[\alpha]_D^{20}$: + 127,99° (R., I.; R., *A.* **409**, 332). $[\alpha]_D^{20}$: + 117,70° (in Benzol; p = 10) (R., I.; R.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösung in Benzol: R., I.; R.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CH·CH2·CH2·C6H5
```

10. 1.7.7-Trimethyl-3-[δ-phenyl-butyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[δ-Phenyl-butyliden]-d-campher

$C_{20}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher und [γ-Phenyl-propyl]-magnesiumbromid in Äther (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 42). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 221—223°. D_4^{20}: 0,9990. n_α: 1,5330; n_D: 1,5373; n_β: 1,5482; n_γ: 1,5581. $[\alpha]_D^{20}$: + 113,33° (R., I.; R., *A.* **409**, 332). $[\alpha]_D^{20}$: + 108,03° (in Benzol; p = 10) (R., I.; R.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösung in Benzol: R., I.; R.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CH·CH2·CH2·CH2·C6H5
```

11. **1¹-Oxo-1-hexadecyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-hexadecan, Pentadecyl-α-naphthyl-keton, 1-Palmityl-naphthalin** $C_{26}H_{38}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäureamid und α-Naphthylmagnesiumbromid beim Erwärmen in Äther (RYAN, NOLAN, *C.* 1913 II, 2050). — Krystalle (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

12. **1¹-Oxo-1-octadecyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-octadecan, Heptadecyl-α-naphthyl-keton, 1-Stearyl-naphthalin** $C_{28}H_{42}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Stearinsäuremethylester (RYAN, DILLON, *C.* 1913 II, 2050) oder Stearinsäureamid (R., NOLAN, *C.* 1913 II, 2050) in Äther. — Nadeln (aus Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und heißem Alkohol.

13. **1¹-Oxo-1-oktakosyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-oktakosan, Heptakosyl-α-naphthyl-keton** $C_{38}H_{62}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{27}H_{55}$ oder **1¹-Oxo-1-nonakosyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-nonakosan, Oktakosyl-α-naphthyl-keton** $C_{39}H_{64}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{28}H_{57}$. Zur Zusammensetzung vgl. die Ausführungen bei Montansäure, Ergw. Bd. II, S. 183. — *B.* Aus Montansäureäthylester und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (RYAN, ALGAR, *C.* 1913 II, 2051). — F: 51—53°. Löslich in heißem Methanol.

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. **1-Oxo-acenaphthen, Acenaphthenon** $C_{12}H_8O$, s. nebenstehende Formel (*S. 410*). *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf α-Naphthylessigsäurechlorid in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 230237; *C.* 1911 I, 359; *Frdl.* 10, 199). — Beim Erhitzen von Acenaphthenon mit Thionaphthenchinon in Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Acenaphthen-thionaphthen-indigo $C_{10}H_6<\overset{CO}{\underset{C}{|}}:C<\overset{CO}{\underset{S}{}}>C_6H_4$ (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 226244; *C.* 1910 II, 1107; *Frdl.* 10, 542); derselbe Farbstoff entsteht auch bei der Kondensation von Acenaphthenon mit Thionaphthenchinon-anil-(2) und dessen Derivaten (BASF, D. R. P. 218992; *C.* 1910 I, 976; *Frdl.* 10, 541). Überführung in einen bromhaltigen indigoiden Farbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 237819; *C.* 1911 II, 922; *Frdl.* 10, 543.

2.2-Dichlor-1-oxo-acenaphthen, Dichloracenaphthenon $C_{12}H_6OCl_2 = C_{10}H_6<\overset{CCl_2}{\underset{CO}{|}}$ (*S. 410*). Gibt mit Benzol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ 2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen (ZSUFFA, *B.* 43, 2917).

2. **α-Oxo-diphenylmethan, Diphenylketon, Benzophenon** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*S. 410*).

Bildung und Darstellung.

B. Aus Benzol durch Einw. von Oxalylbromid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$, neben Benzil (STAUDINGER, *B.* 45, 1596). In schlechter Ausbeute aus Benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von P_2O_5 im Rohr bei 180—200° (LECHER, *B.* 46, 2668; D. R. P. 281802; *C.* 1915 I, 281; *Frdl.* 12, 170). (In reichlicher Menge aus Benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 510); vgl. RUBIDGE, QUA, *Am. Soc.* 36, 735; GANGLOFF, HENDERSON, *Am. Soc.* 39, 1425). Geringere Mengen Benzophenon entstehen aus Benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $FeCl_3$, noch geringere in Gegenwart von $ZnCl_2$ (G., H.). Geschwindigkeit der Bildung aus Benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 30°: OLIVIER, *R.* 37, 209; in Gegenwart von $SbCl_3$ bei 155°: MENSCHUTKIN, ЖК. 45, 1726; *J. Chim. phys.* 12, 197; in Gegenwart von $SbBr_3$ bei 155°: M., ЖК. 46, 276; *C.* 1914 I, 2161. Geschwindigkeit der Bildung aus Benzol und Benzoylbromid in Gegenwart von $AlBr_3$ zwischen 10° und 40°: O., *R.* 37, 217; in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei 30°: O., *R.* 37, 230. Beim Überleiten von Benzoesäure-Dämpfen über Lithiumcarbonat bei 550° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 159, 219; S., *C.* 1914 II, 683). Beim Überleiten von Benzoesäure-

anhydrid-Dämpfen über gefälltes Calciumcarbonat oberhalb 550°, neben anderen Produkten (S., M., *C. r.* **156**, 1733). Beim tropfenweisen Zugeben von ca. 2,5 Mol Phenylmagnesiumbromid zu einer äther. Lösung von ca. 1 Mol Chlorcyan und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kalter, sehr verd. Salzsäure (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 379). Aus Benzophenonchlorid durch Einw. von heißem Wasser (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* **5**, 909) oder durch Einw. von feuchtem Silberoxyd in äther. Lösung (STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2709). Neben anderen Produkten beim Überleiten von Benzhydrol über ThO_2 bei 420° (SA., MURAT, *C. r.* **157**, 1499; *A. ch.* [9] **4**, 283). Durch längeres Erhitzen von Dibenzhydryläther mit Schwefel auf 180—250° (SZPERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* **1918** I, 910). Bei der Einw. von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 2 Mol Benzaldehyd in Äther (MARSHALL, *Soc.* **105**, 532). Bei der Einw. von Chloroform und alkoh. Kalilauge auf asymm. Diphenylhydrazin (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **45**, 509). — *Darst.* Zu einer Mischung von 50 cm^3 Benzol, 35 g Benzoylchlorid und 100 cm^3 Schwefelkohlenstoff (oder weiteren 70 cm^3 Benzol) fügt man im Laufe von ca. 10 Minuten 35 g fein gepulvertes $AlCl_3$, erwärmt 2—3 Stdn. auf 50°, destilliert das Lösungsmittel ab und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure; Ausbeute ca. 35 g Benzophenon (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl., von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 330; vgl. a. NORRIS, THOMAS, BROWN, *B.* **43**, 2959). Zu 455 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 1 Liter trocknem Tetrachlorkohlenstoff gibt man bei 10—15° 50 cm^3 trocknes, thiophenfreies Benzol unter Rühren auf einmal zu; wenn die bei Beginn der Reaktion steigende Temperatur zu fallen beginnt, gibt man ein Gemisch von 550 cm^3 Benzol und 550 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff in solcher Geschwindigkeit zu, daß die Temperatur zwischen 5° und 10° bleibt; dann bewahrt man das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur auf, fügt unter Rühren allmählich 500 cm^3 Wasser zu, erhitzt auf dem Wasserbad und führt das Benzophenonchlorid durch Wasserdampfdestillation in Benzophenon über (Organic Syntheses **8** [New York 1928], S. 26).

Physikalische Eigenschaften.

Benzophenon existiert nach TAMMANN (*Ph. Ch.* **29**, 68) außer in den bereits als stabile und metastabile Form bekannten Modifikationen, die von TAMMANN als Modifikation I und Modifikation III bezeichnet werden, noch in einer Modifikation II. Diese entsteht neben den beiden anderen Modifikationen aus der auf —35° unterkühlten Schmelze und geht bei 45° in die Modifikation I über. WAHL (*C.* **1913** I, 813) hat durch Schmelzen von Benzophenon bei 50° und Abschrecken der Schmelze in Äther-Kohlensäure-Gemisch eine Modifikation IV vom Schmelzpunkt —51° erhalten, die sich im krystallisierten Zustand nicht in die stabile Form umlagern kann. Erhitzt man stabiles Benzophenon im zugeschmolzenen Rohr etwa $^3/_4$ Stdn. auf 220°, kühlt auf Zimmertemperatur ab und stellt dann in Äther-Kohlensäure-Gemisch, so wird die Modifikation III erhalten (SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 164). Über den Polymorphismus von Benzophenon vgl. a. SCHAUM, *Ch. Z.* **34**, 417; **38**, 257; *C.* **1915** I, **243**; SCH., SCHAE., KL., *A.* **411**, 161.

Schmelztemperatur von stabilem Benzophenon unter Drucken von 1 kg/cm^2 (48,11°) bis 3559 kg/cm^2 (129,92°): G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 229; unter Drucken bis 8000 kg/cm^2 (214°): BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] **6** [1915], 13. Schmelzdiagramme von Gemischen der stabilen und der metastabilen Form: SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 174. Krystallisationsgeschwindigkeit der stabilen Form: GRINAKOWSKI, *Ж.* **44**, 795; *C.* **1912** II, 667; vgl. a. NACKEN, *C.* **1916** I, 521; der metastabilen Form: T., *Ph. Ch.* **29**, 69. Unterkühlung von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Benzophenon-Schichten: LABROUSTE, *C. r.* **159**, 307. — Siedepunkt für Drucke zwischen 750 und 760 mm: 305,9° + 0,063 (p — 760) (nach der gesetzlichen Temperaturskala im Deutschen Reiche vom 7. Aug. 1924) (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd. [Berlin 1927], S. 676; H. GEIGER und K. SCHEEL, Handbuch der Physik, Bd. IX [Berlin 1926], S. 597; vgl. a. CALLENDAR, GRIFFITHS, *Phil. Trans.* [A] **182** [1892], 150; WAIDNER, BURGESS, *Chem. N.* **103**, 26; ATEN, *Ph. Ch.* **78**, 6; HOLBORN, HENNING, *Ann. Phys.* [4] **35**, 772; DAY, SOSMAN, *Ann. Phys.* [4] **38**, 869). Kp_{200}: 248,5°; Kp_{100}: 224,2°; Kp_{50}: 202,8°; Kp_{25}: 187,7°; Kp_{20}: 177,4°; Kp_{10}: 161,1° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 269). Kondensation von übersättigten Benzophenon-Dämpfen: BECKER, *Ph. Ch.* **78**, 43. — D_4^{25} der unterkühlten Schmelze: 1,1064; D_4^{95}: 1,0496 (KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, *Ж.* **47**, 581; KU., *Z. anorg. Ch.* **135**, 93). D_4^{50}: 1,0869; D_4^{75}: 1,0669; D_4^{100}: 1,0464 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 143). $D_4^{22,4}$ (unterkühlt): 1,1076; $D_4^{55,5}$: 1,0828 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 70). D_4^t der Schmelze zwischen 0,6° (1,1221) und 74,5° (1,0626): GRINAKOWSKI, *Ж.* **45**, 1225; *C.* **1913** II, 2076. Dichte des festen Benzophenons zwischen 8° und 20° sowie Dichte der Schmelze zwischen 40° und 70°: BLOCK, *Ph. Ch.* **78**, 401. Volumenänderung beim Schmelzen der stabilen Form unter Atmosphärendruck: 0,0877 cm^3/g (BL.), 0,0904 cm^3/g (BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] **6** [1915], 13); unter hohen Drucken bis zu 8000 kg/cm^2: BR. — Viscosität bei 25°: 0,1261 g/cmsec (unterkühlt); bei 95°: 0,01746 g/cmsec (KU., KR., O.; KU.). Zur Viscosität der Schmelzen von stabilem und metastabilem Benzophenon vgl.

SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 167. Oberflächenspannung (dyn/cm) zwischen 10° (unterkühlte Schmelze) und 70°: 45,67—0,108 t (MORGAN, STONE, *Am. Soc.* **35**, 1520); zwischen 11,5° (unterkühlte Schmelze) (42,92 dyn/cm) und 83,7° (35,37 dyn/cm): GR.; zwischen 50,3° (40,0 dyn/cm) und 200° (26,3 dyn/cm): JAE. — Spezifische Wärme von krystallisiertem Benzophenon zwischen +40,6° und +3,0°: 0,3051 cal/g; zwischen —1,2° und —76,6°: 0,2300 cal/g; zwischen —82,1° und —190,3°: 0,1514 cal/g; der unterkühlten Schmelze zwischen +40,2° und +3,4°: 0,3825 cal/g; zwischen —81,7° und —191,6°: 0,1526 cal/g (NERNST, KOREF, LINDEMANN, *C.* **1910** I, 1411; K., *Ann. Phys.* [4] **36**, 66). Krystallisationswärme bei 18,2°: 19,8 cal/g (R. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 180). Kryoskopische Konstante: 9,8 (für 1 kg Lösungsmittel) (MASCARELLI, MUSATTY, *R. A. L.* [5] **19** I, 215; *G.* **41** I, 106; vgl. EYKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 515).

n_α^{19}: 1,6003; n_D^{19}: 1,6077 (unterkühlt) (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 218). $n_\alpha^{45,3}$: 1,5893; $n_D^{45,3}$: 1,5975; $n_\beta^{45,3}$: 1,6162 (Schmelze der stabilen Form); $n_\alpha^{23,4}$: 1,5984; $n_D^{23,4}$: 1,6060; $n_\beta^{23,4}$: 1,6252; $n_\gamma^{23,4}$: 1,6419 (Schmelze der metastabilen Form) (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 70). Refraktion der Schmelzen von stabilem und von metastabilem Benzophenon zwischen 40° und 70°: SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 166. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Benzophenon-Dampf: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1099; von Benzophenon-Schmelzen: SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 168; BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1064. Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoholischer Lösungen: STOBBE, *B.* **44**, 1486; P., MCCL., *Soc.* **101**, 1516; GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47**, 2129; SCH., SCHAE., KL., *A.* **411**, 170; HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 215. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Chloroform in Gegenwart von $SnCl_4$: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *C.* **1917** II, 357. Emissionsspektrum von festem Benzophenon und seinen Gemischen mit Chlorbenzol, Xylol und Methylbenzoat bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bei tiefer Temperatur: GOLDSTEIN, *Verh. phys. Ges.* **13** [1911], 382, 387; *Phys. Z.* **12** [1911], 616; bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: G., *Verh. phys. Ges.* **12** [1910], 380; *Phys. Z.* **11** [1910], 431. — Dielektr.-Konst. von geschmolzenem Benzophenon zwischen 21° (13,2) und 63° (11,2); von festem Benzophenon bei 25,5°: 3,1 (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 576). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 181; *A. ch.* [8] **25**, 345. Einfluß der Temperatur auf die magnetische Susceptibilität: OXLEY, *C.* **1914** II, 1091. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 219.

Kryoskopisches Verhalten in flüssigem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff: BECKMANN, WAENTIG, *Z. anorg. Ch.* **67**, 46, 48, 52, 58; in Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 235. Thermische Analyse der binären Systeme mit Schwefelsäure, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_3$ und $SbBr_3$ s. bei den additionellen Verbindungen (S. 222). Thermische Analyse der binären Systeme mit Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 157; thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol und α-Naphthol s. bei den additionellen Verbindungen. Thermische Analyse der binären Systeme mit o-Nitro-phenol (Eutektikum bei 16° und 55 Gew.-% Benzophenon): KREMANN, ZECHNER, *M.* **39**, 812, 825; mit m-Nitro-phenol (Eutektikum bei 12° und ca. 66 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 811, 822; mit p-Nitro-phenol (Eutektikum bei 17° und 66 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 812, 823; mit β-Naphthol (Eutektikum bei 19° und 70 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 810, 820; mit Brenzcatechin (Eutektikum bei 11,3° und 71 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 813, 827; vgl. FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 174; mit Resorcin (Eutektikum bei —7° und 70,5 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 813, 828; vgl. FR., P.; mit Hydrochinon (Eutektikum bei 41,3° und 89 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 814, 830; mit Pyrogallol (Eutektikum bei 32,9° und 81,5 Gew.-% Benzophenon): KR., Z., *M.* **39**, 814, 831. Thermische Analyse der binären Systeme mit Diphenylamin: GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 283; mit p-Toluidin: KR., SCHADINGER, *M.* **39**, 834, 836; mit α-Naphthylamin: KR., SCH., *M.* **39**, 834, 837; mit β-Naphthylamin: KR., SCH., *M.* **39**, 835, 838. Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische mit Salicylsäure: GRINAKOWSKI, Ж. **44**, 795; *C.* **1912** II, 667. — Dampfdruck der Lösungen von Benzophenon in Benzol: INNES, *Soc.* **113**, 430. Dichte und Viscosität der Gemische mit Antimontribromid bei 25° und 95°: KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, Ж. **47**, 581; KU., *Z. anorg. Ch.* **135**, 93; von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. — Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff: BECKMANN, WAENTIG, *Z. anorg. Ch.* **67**, 46, 48, 52; in flüssigem Schwefeldioxyd ohne und mit Zusatz von Bromwasserstoff: BAGSTER, STEELE, *Chem. N.* **105**, 170. Benzophenon beeinflußt die Leitfähigkeit von NaOH in Alkohol nicht (HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 229; *C.* **1911** II, 825).

Chemisches Verhalten.

{Benzophenon gibt bei der Einw. des Sonnenlichtes ... (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 98; *B.* **33**, 2911}; *B.* **44**, 1288; *R. A. L.* [5] **20** I, 721). Bei Belichtung in trocknem Äther wird Benzophenon nicht angegriffen (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1917** I, 319), in feuchtem Äther erhält man Benzpinakon, Acetaldehyd (BÖE., CO.) und eine Verbindung $C_{17}H_{20}O_2$

(S. 223) (C., S., *B.* **44**, 1557; *R. A. L.* [5] **20** I, 723; vgl. PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **40** II, 327). Benzpinakon und Acetaldehyd entstehen auch bei der Belichtung von Benzophenon in Gegenwart von Milchsäure (COHEN, *C.* **1916** II, 480). Beim Erhitzen von Benzophenon auf Rotglut haben H. MEYER, HOFMANN (*M.* **37**, 704) etwas Benzol und Benzaldehyd erhalten. Benzophenon wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer bei 350° oder in Gegenwart eines Nickel-Katalysators oberhalb 300° zu Diphenylmethan reduziert (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 761; *A. ch.* [9] **4**, 278); in Gegenwart eines stark aktiven Nickel-Katalysators findet bei 160—170° Reduktion zu Dicyclohexylmethan statt (S., M., *C. r.* **158**, 761; *A. ch.* [9] **4**, 302). Dicyclohexylmethan entsteht auch bei der Reduktion mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei 60° in Gegenwart von kolloidem Platin (SKITA, *B.* **48**, 1498); intermediär entsteht hierbei Benzhydrol (SK., *B.* **48**, 1490). Die Reduktion mit Wasserstoff in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur führt zu Benzhydrol (VAVON, *C. r.* **155**, 287; *A. ch.* [9] **1**, 182). Benzophenon liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden bei 60° hauptsächlich Benzpinakon und wenig *β*-Benzpinakolin, aber kein Benzhydrol (COHEN, *R.* **38**, 83; vgl. ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 787). Benzhydrol entsteht bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Kaliumacetat-Lösung an blanken Platin-Kathoden (E. MÜLLER, *Z. El. Ch.* **16**, 239). — Zur Konstitution des von BECKMANN, PAUL (*A.* **266**, 6) und TINGLE, GORSLINE (*Am. Soc.* **30**, 1880) durch Einw. von Natrium auf Benzophenon in Äther erhaltenen tiefblauen Benzophenon-natriums vgl. SCHLENK, WEICKEL, *B.* **44**, 1185; SCHL., THAL, *B.* **46**, 2841; EMMERT, *B.* **47**, 2599. Benzophenon-natrium entsteht auch bei der Einw. einer konzentrierten, alkoholischen Natriumalkoholat-Lösung auf eine Suspension von Benzpinakon in Benzol (SCHL., TH.) und bei der Einw. von Natriumamalgam auf Benzpinakon in trocknem Äther unter Luftausschluß (SCHL., W.). Zur Bildung von Benzophenon-natrium aus Benzophenon und Natrium in Äther vgl. a. SCHLUBACH, *B.* **48**, 13. Die tiefblaue ätherische Lösung von Benzophenon-natrium scheidet bei mehrstündigem Aufbewahren rotviolettes Benzophenon-dinatrium $(C_6H_5)_2C(Na)ONa$ aus, das in Äther bei der Einw. von CO_2 Benzilsäure gibt (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 486). — Benzophenon liefert bei der Reduktion mit Magnesiumamalgam (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1375; Co., *R.* **38**, 86) oder mit Calcium (MARSCHALK, *B.* **43**, 642) in siedendem absolutem Alkohol Benzhydrol. Benzophenon wird durch Zinkpulver in siedendem 80%igem Alkohol im CO_2-Strom oder in Gegenwart von NH_4Cl zu Benzpinakon reduziert (BÖE., Co.; Co., *R.* **38**, 79). Liefert bei der Reduktion mit Zinkpulver in Essigsäure (SAGUMENNY, Ж. **12**, 426; *Bl.* [2] **34**, 329) oder in alkoh. Essigsäure (BÖE., Co.; Co., *R.* **38**, 81) hauptsächlich Benzpinakon und sehr wenig Diphenylmethan. Gibt bei der Reduktion mit Zink oder Aluminiumamalgam in ammoniakalischer Lösung hauptsächlich Benzhydrol und wenig Benzpinakon (BÖE., Co.; Co., *R.* **38**, 86), mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol etwa doppelt soviel Benzhydrol wie Benzpinakon (BÖE., Co.; Co., *R.* **38**, 87), in alkoholischer essigsaurer Lösung Benzpinakon und wenig Diphenylmethan (BÖE., Co.; Co., *R.* **38**, 82), mit Aluminium in konz. Schwefelsäure *β*-Benzpinakolin (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 15). Benzophenon liefert bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad *β*-Benzpinakolin (KISHNER, Ж. **42**, 1236; *C.* **1911** I, 225). Bei der Einw. von Ameisensäure in Gegenwart von Nickel bei 300° entsteht Diphenylmethan (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **21**, 63). — Benzophenon gibt mit flüssigem Chlorwasserstoff eine unterhalb —85° schmelzende Additionsverbindung, mit flüssigem Bromwasserstoff eine bei —42° schmelzende Additionsverbindung (MAASS, MCINTOSH, *Am. Soc.* **33**, 70). Gibt mit $SbCl_5$ Hexachlorbenzol sowie wenig Perchlorbenzophenon und Perchlorbenzoesäure (STEINER, *M.* **36**, 826). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Benzophenon entsteht Benzophenon-nitrat $C_{13}H_{10}O + HNO_3$ (K. H. MEYER, *B.* **43**, 162; REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 236); von Salpetersäure (D: 1,5) wird Benzophenon nitriert (R.). Versetzt man eine Lösung von Benzophenon in konz. Schwefelsäure bei 0° mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4), so bildet sich unter anderem 4-Nitro-benzophenon (R.). Beim Überleiten von Benzophenon mit einem Überschuß von Ammoniak über ThO_2 bei 380—390° entsteht fast quantitativ Benzophenonimid (MIGNONAC, *C. r.* **169**, 239). Benzophenon gibt beim Erhitzen mit Hydroxylamin in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Ferrosulfat auf 140° 4-Amino-benzophenon (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120). Beim Erhitzen von Benzophenon mit überschüssigem Hydrazin auf 200° entsteht Diphenylmethan (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2211).

Benzophenon geht bei monatelanger Belichtung in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe (Toluol, Äthylbenzol, p-Xylol, p-Cymol) in Benzpinakon über; gleichzeitig entstehen bei Verwendung von Toluol Dibenzyl und Diphenyl-benzyl-carbinol, bei Verwendung von Äthylbenzol *β.γ*-Diphenyl-butan und Diphenyl-*α*-phenäthyl-carbinol, bei Verwendung von p-Xylol 4.4′-Dimethyl-dibenzyl und Diphenyl-p-xylyl-carbinol (?) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1536; *R. A. L.* [5] **19** I, 645; vgl. PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** II, 421). Bei der Belichtung von Benzophenon und Dibenzyl in Benzol entsteht neben Benzpinakon *α.α.β.γ*-Tetraphenylpropylalkohol (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **28** I, 433; *G.* **50** I, 228). Benzophenon löst beim

Erwärmen die äquimolekulare Menge α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan; die entstandene viscose Flüssigkeit erstarrt auch unterhalb 0° nicht; bei Behandlung mit Alkohol scheidet sich α.α.β.β-Tetraphenyläthan vollständig aus (SABATIER, MURAT, C. r. **156**, 537; A. ch. [9] **4**, 282). Benzophenon bildet mit Benzaldehyd bei monatelanger Einw. von Sonnenlicht eine Additionsverbindung (s. u.) und andere Produkte (CIAMICIAN, SILBER, B. **44**, 1560; **47**, 1806; R. A. L. [5] **20** I, 882; [5] **23** I, 859; vgl. PATERNÒ, G. **44** I, 153). Benzophenon gibt beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150—160° Tetraphenyläthylen und Kohlensäure (STAUDINGER, KON, A. **384**, 95); Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., K. Beim Belichten einer Lösung von Benzophenon in Benzylacetat entsteht neben kleinen Mengen Benzpinakon α-Oxy-β-acetoxy-α.α.β-triphenyl-äthan (PATERNÒ, G. **39** II, 218; P., CHIEFFI, G. **40** II, 331; P., FORLÌ-FORTI, G. **40** II, 333). Bei monatelanger Einw. von Sonnenlicht auf Benzophenon und Buttersäure erhält man CO_2, Benzpinakon, Buttersäurepropylester und eine Säure $C_{17}H_{18}O_2$ (Syst. No. 1089) (P., CH., G. **40** II, 322; P., R. A. L. [5] **24** I, 674; G. **45** I, 389; DE FAZI, R. A. L. [5] **24** I, 942; G. **45** II, 6). Benzophenon gibt mit Phenylessigsäure in Benzol unter dem Einfluß des Sonnenlichtes außer Benzpinakon β-Oxy-α.β.β-triphenyl-propionsäure, mit β-Phenyl-propionsäure hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure und das Lacton der γ-Oxy-β.γ.γ-triphenyl-buttersäure (?) (P., CH., G. **40** II, 323). Reaktion mit Säurenitrilen unter dem Einfluß des Lichtes: P., G. **44** I, 253. Beim Erhitzen von Benzophenon mit Harnstoff auf 170—180° entstehen geringe Mengen Diphenylmethylenbiuret (S. 224) (SCHOLTZ, Ar. **253**, 114). Reaktion mit Methylanilin unter dem Einfluß des Lichtes: P., G. **44** I, 244. Benzophenon liefert mit Benzylamin bei langdauernder Belichtung α-Oxy-β-amino-α.α.β-triphenyl-äthan (P., G. **44** I, 247; vgl. a. MONTI, R. A. L. [5] **24** I, 143; G. **45** I, 359). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin (kryoskopische Messung): ODDO, G. **43** II, 357. Über die Reaktionsfähigkeit von Benzophenon gegenüber Methylmagnesiumjodid vgl. HIBBERT, Soc. **101**, 343. Umsetzung mit Triphenylmethylnatrium in absol. Äther: SCHLENK, OCHS, B. **49**, 612. Benzophenon kondensiert sich mit Pyrrol in Alkohol in Gegenwart von HCl zu Diphenyl-di-[pyrryl-(2)]-methan und Diphenyl-pyrryl-(2)-carbinol (TSCHELINZEW, TRONOW, TERENTJEW, Ж. **47**, 1212; C. **1916** I, 1247). Reaktion mit Kollidin, N-Äthyl-succinimid und einigen Alkaloiden unter dem Einfluß des Lichtes: PATERNÒ, G. **44** I, 249; II, 99.

Das Phenylhydrazon von Benzophenon schmilzt bei 137° (REDDELIEN, B. **46**, 2717), 136,5° (BOVINI, R. A. L. [5] **22** II, 463). Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 155° (VECCHIOTTI, G. **43** II, 642).

Additionelle Verbindungen des Benzophenons.

$C_{13}H_{10}O + ZnCl_2$. Gelbbraunes, zähes Öl (REDDELIEN, A. **388**, 191). Wird durch organische Lösungsmittel, besonders leicht aber durch Wasser zersetzt. — $C_{13}H_{10}O + AlCl_3$ *(S. 414)*. Krystalle. F: 130° (MENSCHUTKIN, Ж. **42**, 1306; C. **1910** II, 154). Bildet Eutektika mit Benzophenon bei 39,5° und 15,4 Gew.-% $AlCl_3$, mit $AlCl_3$ bei 60° und 56 Gew.-% $AlCl_3$. — $C_{13}H_{10}O + AlBr_3$ *(S. 414)*. Tafeln. F: 142° (M.). Bildet Eutektika mit Benzophenon bei 38° und 24,7 Gew.-% $AlBr_3$, mit $AlBr_3$ bei 38° und 75 Gew.-% $AlBr_3$ (M.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: OLIVIER, R. **37**, 226. Kryoskopisches Verhalten eines Gemisches mit $AlBr_3$ in Benzol: O. — $4C_{13}H_{10}O + ThCl_4$. Sehr hygroskopische Nadeln (JANTSCH, URBACH, Helv. **2**, 495). — $2C_{13}H_{10}O + SnCl_4$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; wird an der Luft klebrig (PFEIFFER, A. **383**, 144). — $C_{13}H_{10}O + SbCl_3$. Nadeln. F: 76° (M., Ж. **43**, 1786; C. **1912** I, 806). Bildet Eutektika mit Benzophenon bei 35° und 22 Gew.-% $SbCl_3$, mit $SbCl_3$ bei 39° und 83 Gew.-% $SbCl_3$. — $C_{13}H_{10}O + SbBr_3$. Krystalle. F: 48,5° (M.). Bildet Eutektika mit Benzophenon bei 29° und 41 Gew.-% $SbBr_3$, mit $SbBr_3$ bei 40° und 80 Gew.-% $SbBr_3$.

Perchlorat. Blaßgelbes Krystallpulver. Wird durch Wasser in die Komponenten gespalten. Zerfließt an der Luft (HOFMANN, METZLER, LECHER, B. **43**, 181). — $C_{13}H_{10}O + H_2SO_4$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 64° (KENDALL, CARPENTER, Am. Soc. **36**, 2512). — $C_{13}H_{10}O + HNO_3$ *(S. 414)*. Zur Bildung vgl. K. H. MEYER, B. **43**, 162; REDDELIEN, J. pr. [2] **91**, 236; B. **46**, 1467. Gelbliche Prismen. F: 30—31° (R.). Wird durch Eiswasser sofort zersetzt (M.). Wird durch verd. Salpetersäure teilweise hydrolytisch gespalten (R.). Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei −20° in 4-Nitro-benzophenon über (R.).

Verbindung mit Phenol $C_{13}H_{10}O + C_6H_6O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: −3° (KREMANN, ZECHNER, M. **39**, 815). Bildet ein Eutektikum mit Phenol bei −13° und 48 Gew.-% Benzophenon und mit Benzophenon bei −4,5° und 70 Gew.-% Benzophenon. — Verbindung mit α-Naphthol $C_{13}H_{10}O + C_{10}H_8O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 38° (KR., Z., M. **39**, 818). Bildet ein Eutektikum mit Benzophenon bei 26° und 75 Gew.-% Benzophenon, mit α-Naphthol bei 37,1° und 49 Gew.-% Benzophenon. — Verbindung mit Benzaldehyd $C_{13}H_{10}O + 2C_7H_6O$. B. Aus Benzophenon und Benzaldehyd bei monatelanger Einw. von Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, B. **44**, 1561; **47**, 1807; R. A. L. [5] **20** I, 883; [5] **23** I, 859; vgl. PATERNÒ, G. **44** I, 153). Nadeln (aus Essigester). F: 245°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Umwandlungsprodukte des Benzophenons, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{17}H_{20}O_2$ [vielleicht α-Oxy-β-äthoxy-α.α-diphenyl-propan $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$]. *B.* Neben anderen Produkten bei Belichtung eines Gemisches von Benzophenon und Äther (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1557; *R. A. L.* [5] **20** I, 723; vgl. PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **40** II, 327). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 51° (C., S.). — Beständig gegen $KMnO_4$; reagiert nicht mit Semicarbazid (C., S.).

Verbindung $C_{41}H_{34}O_5$ *(S. 415)*. Wird von CIAMICIAN, SILBER (*B.* **44**, 1561; **47**, 1807; *R. A. L.* [5] **20** I, 883; [5] **23** I, 859) als additionelle Verbindung von 1 Mol Benzophenon und 2 Mol Benzaldehyd (S. 222) erkannt.

Funktionelle Derivate des Benzophenons.

Benzophenon-dimethylacetal, α.α-**Dimethoxy-diphenylmethan** $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 415)*. Liefert bei der Einw. von 1 Mol PCl_5 in wenig Benzol und nachfolgender Umsetzung mit einer äther. Lösung von $HgCl_2$ eine additionelle Verbindung von α-Chlor-α-methoxy-diphenylmethan und $HgCl_2$ (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 252).

Benzophenon-diphenylacetal, α.α-**Diphenoxy-diphenylmethan** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzpinakon-diphenyläther unter Luftabschluß auf 230—240° (WIELAND, *B.* **44**, 2554). Aus Phenol und Benzophenonchlorid in Benzol bei ca. 50° (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (W.; G., J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Gasolin, ziemlich schwer löslich in Äther und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform (W.). — Wird beim Kochen in Eisessig mit konz. Bromwasserstoffsäure in Phenol und Benzophenon gespalten (W.).

Benzophenon-bis-[2-chlor-phenylacetal], α.α-**Bis-[2-chlor-phenoxy]-diphenylmethan** $C_{25}H_{18}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzophenonchlorid und o-Chlor-phenol in Benzol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1602). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192°.

Benzophenon-bis-[2-brom-phenylacetal], α.α-**Bis-[2-brom-phenoxy]-diphenylmethan** $C_{25}H_{18}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Durch Aufbewahren von Benzophenonchlorid und o-Brom-phenol bei Zimmertemperatur oder durch Erwärmen des Gemisches in Benzol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1597). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185°.

Benzophenon-di-o-tolylacetal, α.α-Di-o-tolyloxy-diphenylmethan, α.α-Di-o-kresoxy-diphenylmethan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzophenonchlorid und o-Kresol in trocknem Benzol auf dem Wasserbad (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1584). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird durch Säuren zu Benzophenon und o-Kresol zersetzt.

Benzophenon-bis-[2-methoxy-phenylacetal], α.α-**Bis-[2-methoxy-phenoxy]-diphenylmethan** $C_{27}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Guajacol und Benzophenonchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1593). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 189°. — Wird durch Säuren zu Benzophenon und Guajacol gespalten.

α-**Chlor**-α-**methoxy-diphenylmethan, Methyl-[α-chlor-benzhydryl]-äther** $C_{14}H_{13}OCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 237. — *B.* Eine Verbindung mit $HgCl_2$ entsteht bei der Einw. von 1 Mol PCl_5 auf 1 Mol Benzophenon-dimethylacetal in wenig Benzol und Umsetzung mit einer äther. Lösung von $HgCl_2$ (ST., BL., *A.* **415**, 252). — $2C_{14}H_{13}OCl + 5HgCl_2$ (?). Gelbliche Nadeln. Liefert beim Erhitzen auf 180° Benzophenon und Methylchlorid. Liefert mit Natriummethylat-Lösung Benzophenon-dimethylacetal.

Benzophenonimid $C_{13}H_{11}N = (C_6H_5)_2C:NH$ *(S. 416)*. *B.* Beim Überleiten von Benzophenon mit einem Überschuß von Ammoniak über ThO_2 bei 380—390° (MIGNONAC, *C. r.* **169**, 239). Das Hydrobromid entsteht beim Einleiten von 2 Mol Ammoniak in eine Lösung von Diphenyldibrommethan in Chloroform (MOORE, *B.* **43**, 564). Zur Bildung aus Benzophenondichlorid und Urethan nach HANTZSCH, KRAFT (*B.* **24**, 3516) vgl. PETERSON, *Am.* **46**, 330. Aus Benzonitril und Phenylmagnesiumbromid in Äther; das Reaktionsprodukt wird mit einem Gemisch von Eis und Ammoniumchlorid zersetzt (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **156**, 1803; *A. ch.* [9] **14**, 336). Geringe Mengen des Hydrobromids erhält man bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf N-Brom-benzamid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (MOORE, *B.* **43**, 565). — $Kp_{3,5}$: 127°; Kp_6: 136—137° (MOU., MI.); $Kp_{17,5}$: 170—171° (MI.). D_4^{20}: 1,0847; n_D^{20}: 1,6191 (MOU., MI.). — Geht bei Einw. von Natriumhypochlorit in Benzophenon-chlorimid über (P., *Am.* **46**, 330). — $C_{13}H_{11}N + HBr$. Nadeln (aus Eisessig). Wird durch Wasser unter Bildung von Benzophenon und NH_4Br zersetzt (MOO.).

N-Methyl-benzophenonisoxim, Benzophenonoxim-N-methyläther $C_{14}H_{13}ON$ = $(C_6H_5)_2C:N(:O)\cdot CH_3$. *B.* Neben Benzophenonoxim-O-methyläther aus dem Natriumsalz des Benzophenonoxims durch Einw. von Methyljodid in Methanol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 134, 259; vgl. SPIEGLER, *B.* 17, 810; *M.* 5, 204) oder von Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 134, 351; SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 933; vgl. PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 509). — Krystalle (aus Äther). F: 103° (A.), 102° bis 103° (S., L.), 102° (P., CH.). — Wird durch Einw. des Sonnenlichts zersetzt (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 349). Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure N-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und Benzophenon (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 349; S., L., *B.* **51**, 934). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Methylbenzhydrylamin (S., L.). Gibt additionelle Verbindungen mit Hydrochinon (S., L.), Benzophenonoxim (A.; S., L.) und mit Phenylisocyanat (S., L.). — $C_{14}H_{13}ON + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther). F: 78—80° (S., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in Ligroin, sehr wenig in Petroläther (S., L.) und in Wasser, unlöslich in Sodalösung (A.). — Hydrochlorid. Krystallmasse. F: 140—143° (S., L.). — Verbindung mit Hydrochinon $2C_{14}H_{13}ON + C_6H_6O_2$. *B.* Aus Benzophenonoxim-N-methyläther und Hydrochinon in Äther (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 935). Krystalle. F: 186—186,5°.

Diphenylmethylenbiuret $C_{15}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5)_2C:N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Benzophenon und Harnstoff auf 170—180° (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 114). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzophenon-chlorimid $C_{13}H_{10}NCl = (C_6H_5)_2C:NCl$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Benzophenonimid (PETERSON, *Am.* **46**, 330). — Gelbliche Krystallmasse (aus Ligroin). F: 37°. — Macht aus KI in saurer Lösung quantitativ Jod frei. Wird in trocknem Ligroin durch Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid des Benzophenonimids übergeführt.

Benzophenonoxim, Diphenylketoxim $C_{13}H_{11}ON = (C_6H_5)_2C:N\cdot OH$ (*S. 416*). F: 143,5—144,5° (KISHNER, Ж. **42**, 1231; *C.* **1911** I, 544). Absorptionsspektrum alkoholischer Lösungen: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* **99**, 459. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 24°: 2×10^{-11} (colorimetrisch bestimmt) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1287). — Zur Zersetzung von Benzophenonoxim beim Aufbewahren vgl. ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** I, 743; KOETZ, WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 523. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Kohlendioxyd-Atm. in Benzophenon, Stickstoff und Ammoniak (AN., *R. A. L.* [5] **21** I, 83; AN., AL., *R. A. L.* [5] **22** I, 738; K., W., *J. pr.* [2] **88**, 522); beim Erhitzen an der Luft treten außerdem noch nitrose Gase auf (AN., AL.). In Gegenwart von CuO zersetzt sich Benzophenonoxim beim Erhitzen auf 140—145°, in Gegenwart von CuCl schon beim Erhitzen auf ca. 100° (AN., AL.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkoh. Lösung Benzhydrylamin und Dibenzhydrylamin (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466). Zur Umwandlung von Benzophenonoxim in Benzanilid vgl. HENRICH, *B.* **44**, 1534; ANGELI, *R. A. L.* [5] **21** I, 83; KUHARA, TODO, *C.* **1911** I, 1513; STIEGLITZ, LEECH, *Am. Soc.* **36**, 281. Geschwindigkeit der Umlagerung in Benzanilid bei Gegenwart von Acetylchlorid, Chloracetylchlorid und Benzolsulfonsäurechlorid in Chloroform bei 60°: K., T. Bei der Einw. von Methyljodid oder Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des Benzophenonoxims erhält man Benzophenonoxim-O-methyläther, Benzophenonoxim-N-methyläther und ein Additionsprodukt des letzteren mit Benzophenonoxim (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 133, 259, 351; SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 933; vgl. SPIEGLER, *B.* **17**, 810; *M.* **5**, 204; PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 509); das Silbersalz gibt mit Methyljodid fast nur Benzophenonoxim-O-methyläther (AL., *R. A. L.* [5] **23** II, 133, 257); analog gibt das Natriumsalz mit Benzyljodid Benzophenonoxim-O-benzyläther und Benzophenonoxim-N-benzyläther (Syst. No. 1695), das Silbersalz nur Benzophenonoxim-O-benzyläther (AL., *R. A. L.* [5] **23** II, 131, 216).

*S. 416, Z. 19 v. u. vor „*KONOWALOW*" füge ein „*NOYES, *Am.* **15**, *545; vgl.*".

$NaC_{13}H_{10}ON$. Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: LIFSCHITZ, *B.* **48**, 3236. — Silbersalz. Flocken (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** I, 740). Ist in trocknem Zustand im Dunkeln ziemlich haltbar. Zersetzt sich beim Aufbewahren im feuchten Zustand unter Luftabschluß in Benzophenon, Silber und Stickstoff. — Verbindung mit N-Methylbenzophenonisoxim $C_{13}H_{11}ON + C_{14}H_{13}ON$. Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 108° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 134, 260, 350), 108—109° (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 934). Schwer löslich in kalten wäßrig-alkoholischen Alkalilösungen (AL.). Läßt sich durch Kochen mit 15%iger Natronlauge (AL., *R. A. L.* [5] **23** II, 351) oder durch abwechselnde Behandlung mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge und Schwefelsäure (S., L.) in die Komponenten zerlegen.

O-Methyl-benzophenonoxim, Benzophenonoxim-O-methyläther $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2C:N\cdot O\cdot CH_3$. Das *S. 417* beschriebene Präparat von PONZIO, CHARRIER (*G.* **37** I, 509) ist als N-Methyl-benzophenonisoxim (vgl. S. 224) erkannt worden (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 134; SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 928); das Produkt von SPIEGLER (*B.* **17**, 810; *M.* **5**, 204) ist stark verunreinigt (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 261). — *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Benzophenonoxims (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 133, 257). Neben N-Methyl-benzophenonisoxim aus dem Natriumsalz des Benzophenonoxims durch Einw. von Methyljodid in Methanol (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 134, 260; vgl. SP., *B.* **17**, 810; *M.* **5**, 204) oder von Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 134, 351; S., L., *B.* **51**, 934). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60—61° (S., L.), 60° (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 133, 347). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in heißem Wasser; flüchtig mit Wasserdampf (A.). — Wird durch Einw. des Lichts nicht verändert (A.). Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Aufflammen und Entwicklung charakteristisch riechender Dämpfe (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 348). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Benzhydrylamin (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 258). Liefert bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure (S., L.) oder mit alkoholischer, sehr konzentrierter Salzsäure (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 348) Benzophenon und O-Methyl-hydroxylamin.

O-Benzyl-benzophenonoxim, Benzophenonoxim-O-benzyläther $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 417)*. *B.* Durch Einw. von Benzyljodid auf das Silbersalz oder das Natriumsalz des Benzophenonoxims in Alkohol, im letzten Falle neben N-Benzylbenzophenonisoxim (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 131, 216). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°. Gibt beim Kochen mit alkoholischer oder alkoholisch-wäßriger, sehr konzentrierter Salzsäure O-Benzyl-hydroxylamin und Benzophenon.

O-Acetyl-benzophenonoxim, Benzophenonoxim-acetat $C_{15}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 417)*. Geschwindigkeit der Umwandlung in Benzanilid unter der Einw. von HCl in Chloroform: KUHARA, TODO, *C.* **1911** I, 1513.

O-Carboxymethyl-benzophenonoxim, Benzophenonoxim-O-essigsäure $C_{15}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzophenonoxim und Chloressigsäure in alkal. Lösung (COHN, *P. C. H.* **55**, 737). — Drusen (aus Benzol). F: 149—151°. Das Natriumsalz schmeckt erst bitter, dann sehr süß.

Benzophenonhydrazon, Diphenylmethylenhydrazin $C_{13}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2C:N\cdot NH_2$ *(S. 417)*. Zur Darstellung nach CURTIUS, RAUTERBERG (*J. pr.* [2] **44**, 194) vgl. STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1932 Anm. 1. — Das bei der Oxydation mit HgO in Benzol oder Petroläther entstehende Produkt ist nicht Bis-diphenylmethylentetrazon (vgl. C., R., *J. pr.* [2] **44**, 200), sondern Diphenyldiazomethan (ST., A., PF., *B.* **49**, 1932; vgl. a. ST., KUPFER, *B.* **44**, 2199). Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge auf 150° Diphenylmethan (WOLFF, *A.* **394**, 91). Wird durch konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in Benzophenon und Hydrazin gespalten (C., KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 228). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazin in Benzol auf 200° Diphenylmethan (ST., KUPFER, *B.* **44**, 2211).

Bis-diphenylmethylen-hydrazin, Diphenylketazin $C_{26}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2C:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 418)*. *B.* Aus Diphenyl-diazomethan bei längerem Aufbewahren, schneller bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf die benzolische Lösung (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1933, 1935) oder durch Erhitzen in Benzol im Rohr auf 150° (ST., KUPFER, *B.* **44**, 2212). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (Syst. No. 935) in Benzol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 387). — Farblose Prismen (aus Alkohol) (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 230). Die Lösungen des Diphenylketazins sind gelb, die Farbintensität ist bei gleicher Konzentration abhängig vom Lösungsmittel und nimmt in der Reihenfolge Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform zu (W., R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (W., R.). — Addiert Chlorwasserstoff unter Bildung eines citronengelben Hydrochlorids (W., R.). Gibt mit Brom ein feurig orangefarbenes Additionsprodukt (W., R.). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazin in Benzol auf 200° Diphenylmethan (ST., K., *B.* **44**, 2211).

Benzophenonsemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3 = (C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 418)*. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in 80%igem Alkohol bei 50—60° 1-Benzhydrylsemicarbazid (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 34). Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 150—160° Diphenylmethan (WOLFF, *A.* **394**, 90).

N-[α-Oxy-propionyl]-benzophenonhydrazon, N-Diphenylmethylen-milchsäurehydrazid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon und Milchsäurehydrazid in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 183). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und in Wasser.

N.N'.N''-Tris-diphenylmethylen-citronensäure-trihydrazid $C_{45}H_{38}O_4N_6 = [(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Benzophenon und Citronensäuretrihydrazid in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 248). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°.

„Triäthylphosphin-benzophenon-azin" $C_{19}H_{25}N_2P = (C_6H_5)_2C:N\cdot N:P(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und Triäthylphosphin in Petroläther bei —13° in CO_2-Atm. (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 631). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbe Krystalle. Sehr zersetzlich. Wird durch Alkohol unter Bildung von Benzophenonhydrazon hydrolysiert. Beim Aufbewahren der Krystalle unter Petroläther entsteht, besonders in Gegenwart von Chloroform, eine bei 204,5—205,5° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{26}H_{20}N_4$ oder $C_{26}H_{22}N_4$, die beim Erhitzen im Rohr etwas Ammoniak abspaltet.

Diphenyldiazomethan $C_{13}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2C:N:N$. Zur Konstitution vgl. FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2162; STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2199, 2212; ST., *B.* **49**, 1887, 1889; ST., ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1928, 1932 und die bei Phenyldiazomethan zitierte Literatur (S. 131). Ist im *Hptw.*, *S. 418* als Bis-diphenylmethylen-tetrazon $(C_6H_5)_2C:N\cdot N:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$ abgehandelt. — *B.* Durch Oxydation von Benzophenonhydrazon mit Quecksilberoxyd in niedrig siedendem Petroläther unter Kühlung (ST., A., PF., *B.* **49**, 1932). — Tiefblaurote Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 29—30° zu einer tiefroten Flüssigkeit (ST., GAULE, *B.* **49**, 1908; ST., A., PF.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit tiefbordeauxroter Farbe, weniger in Methanol und Alkohol (ST., A., PF.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Diphenylketazin und geringen Mengen Benzophenon (ST., A., PF.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 115° unter Verpuffen; kurz vor der Zersetzung tritt über dem Diphenyldiazomethan ein blaues Leuchten auf; in CO_2-Atm. ist das Leuchten intensiv gelb (ST., A., PF.). Geschwindigkeit der Zersetzung von Diphenyldiazomethan in Cumol bei 100°: ST., G. Gibt in Benzol-Lösung bei der Einw. von ultravioletten Strahlen Diphenylketazin, daneben entsteht in Gegenwart von Sauerstoff Benzophenon (ST., A., PF.). Beim Behandeln mit äther. Salzsäure bei —80° oder beim Einleiten von HCl in eine Diphenyldiazomethan-Lösung erhält man Diphenylchlormethan und wenig Diphenylketazin (ST., A., PF.). Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische oder alkoholisch-ammoniakalische Lösung entsteht Thiobenzhydrol (ST., SIEGWART, *B.* **49**, 1920). Beim Eintragen einer Lösung von Diphenyldiazomethan in Äther oder Brombenzol in flüssiges Schwefeldioxyd entsteht Benzophenon (ST., PF., *B.* **49**, 1945). Leitet man Schwefeldioxyd in eine Lösung von Diphenyldiazomethan in Petroläther unter Kühlung ein, so erhält man Tetraphenyläthylensulfon (Syst. No. 2377), Tetraphenyläthylen und Diphenylketazin (ST., PF.). Beim Einleiten von SO_2 in die absolut-methylalkoholische Lösung von Diphenyldiazomethan entsteht Diphenylmethansulfonsäuremethylester (ST., PF.). Diphenyldiazomethan gibt in äther. Lösung in Gegenwart von Wasser mit Schwefeldioxyd Diphenylmethansulfonsäure (ST., PF.). Bei der Einw. von Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in Petroläther entsteht Diphenyldichlormethan (ST., A., PF.). Diphenyldiazomethan in Petroläther gibt mit Nitrosobenzol in Benzol N-Phenyl-benzophenonisoxim (Syst. No. 1604) (ST., MIESCHER, *Helv.* **2**, 568). Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol Diphenylketazin und Äthyl-benzhydryläther (ST., A., PF.). Liefert mit Diphenylketen in absol. Äther die Verbindung

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\text{———}CO\\ \quad N{=}N\text{—}C(C_6H_5)_2\end{array}$$

(?) (Syst. No. 3580) (ST., A., PF.). Liefert mit organischen Säuren die entsprechenden Benzhydrylester und wenig Diphenylketazin (ST., G.; ST., A., PF.). Geschwindigkeit der Zersetzung in Cumol in Gegenwart von Essigsäure, Chlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure bei 0°: ST., G. Liefert mit Zimtsäureäthylester auf dem Wasserbad 1.1.3-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-äthylester (ST., A., PF.). Liefert mit Oxalylchlorid in Petroläther Chlor-diphenyl-brenztraubensäurechlorid (ST., A., PF.). Gibt mit Fumarsäurediäthylester in absol. Äther 3.3-Diphenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (ST., A., PF.). Liefert mit Phosgen in Petroläther im Rohr bei Zimmertemperatur Diphenylchloressigsäurechlorid (ST., A., PF.). Gibt mit Anilin auf dem Wasserbad Phenyl-benzhydrylamin (ST., A., PF.), mit Anilin in Schwefelkohlenstoff Dithiocarbanilsäurebenzhydrylester (ST., A., PF.). Gibt mit Triäthylphosphin in Petroläther bei —13° in CO_2-Atm. Triäthylphosphin-benzophenon-azin (s. oben) (ST., MEYER, *Helv.* **2**, 631); reagiert analog mit anderen Phosphinen (ST., M.).

Substitutionsprodukte des Benzophenons.

Phenyl-[4-fluor-phenyl]-keton, 4-Fluor-benzophenon $C_{13}H_9OF = C_6H_4F\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Fluor-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (KOOPAL, *R.* **34**, 157). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52°. — Wird in alkoh. Lösung durch monatelange Einw. von Sonnenlicht oder tagelange Einw. von ultravioletten

Licht zu symm. 4.4'-Difluor-benzpinakon reduziert. Symm. 4.4'-Difluor-benzpinakon entsteht auch bei der Reduktion mit Zink in Essigsäure. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol 4-Fluor-benzhydrol.

Phenyl-[2-chlor-phenyl]-keton, 2-Chlor-benzophenon $C_{13}H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 419)*. *B.* Zur Bildung aus o-Chlor-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29**, 139. Neben 4-Chlor-benzophenon aus Benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (M., K., *R.* **29**, 138, 143). — Monoklin prismatisch (M., K.). F: 45,5° (M., K.). Leicht löslich in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 115). — Wird durch Zink in Essigsäure oder durch tagelange Einw. von Sonnenlicht auf die in Uviolglas befindliche alkoh. Lösung zu symm. 2.2'-Dichlor-benzpinakon reduziert (K., *R.* **34**, 158). Bei der Belichtung der alkoh. Lösung mit der Quecksilberlampe erhält man harzige Produkte und wenig symm. 2.2'-Dichlor-benzpinakon (K.; vgl. BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23**, 775). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam (K.) oder mit siedender alkoholischer Kalilauge (M., VAN CHARANTE, *R.* **31**, 311) 2-Chlor-benzhydrol. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol hauptsächlich 2-Chlor-benzhydrol und wenig symm. 2.2'-Dichlor-benzpinakon (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1376; Co., *R.* **38**, 114). 2-Chlor-benzophenon läßt sich durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und alkoholisch-wäßriger Kalilauge in das Oxim überführen, das bei weiterem Kochen mit konz. Kalilauge 3-Phenyl-indoxazen liefert (M., K., *R.* **29**, 141).

Oxim $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-benzophenon und Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29**, 143). — Krystalle (aus Petroläther). F: 121°. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bildung von 2-Chlor-benzophenon. Liefert bei längerem Kochen mit konz. Kalilauge 3-Phenyl-indoxazen. Reagiert mit PCl_5 unter Bildung von o-Chlor-benzoesäureanilid.

Phenyl-[3-chlor-phenyl]-keton, 3-Chlor-benzophenon $C_{13}H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 419)*. *B.* Zur Bildung aus m-Chlor-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 153. — F: 82—83° (K.). Leicht löslich in Benzol. — Wird durch Zink und Essigsäure (K.; COHEN, *R.* **38**, 115) oder durch monatelange Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung (K.) zu symm. 3.3'-Dichlor-benzpinakon reduziert. Bei der Belichtung der alkoh. Lösung mit der Quecksilberlampe erhält man harzige Produkte und wenig symm. 3.3'-Dichlor-benzpinakon (K.; vgl. BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23**, 775). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol (K.) oder mit siedender alkoholischer Kalilauge (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 312) 3-Chlor-benzhydrol. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol fast ausschließlich 3-Chlor-benzhydrol (BÖE., C., *C.* **1915** I, 1376; C., *R.* **38**, 115).

Phenyl-[4-chlor-phenyl]-keton, 4-Chlor-benzophenon $C_{13}H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 419)*. *B.* Bei der Bildung von 4-Chlor-benzophenon aus Benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen gleichzeitig geringe Mengen 2-Chlor-benzophenon (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29**, 138, 143). — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf die alkoholische, sehr verdünnte Lösung entsteht symm. 4.4'-Dichlor-benzpinakon (M., *R.* **26**, 264; BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23**, 775). Liefert bei tagelangem Kochen mit Zink, Essigsäure und Schwefelsäure symm. 4.4'-Dichlor-α-benzpinakolin (Syst. No. 2377) und 4-Chlor-diphenylmethan (?) (M., K.), in Abwesenheit von Schwefelsäure entsteht das Acetat des 4-Chlor-benzhydrols (M., K.). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol viel 4-Chlor-benzhydrol und wenig symm. 4.4'-Dichlor-benzpinakon (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1376; C., *R.* **38**, 115). Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon, 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2274). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 97.

4-Chlor-benzophenonimid $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol 4-Chlor-benzophenonchlorid mit 3 Mol Urethan auf 140° bis 160° (PETERSON, *Am.* **46**, 332). — Das Hydrochlorid gibt bei der Behandlung mit warmem Wasser 4-Chlor-benzophenon und NH_4Cl; bei Einw. von Natriumhypochlorit entstehen zwei stereoisomere Chlorimide (s. u.) (P.; STIEGLITZ, P., *B.* **43**, 784).

4-Chlor-benzophenonchlorimid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot C(:NCl) \cdot C_6H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, entsprechend den Formeln $\begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ Cl \cdot N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ N \cdot Cl \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der β-Form aus dem Hydrochlorid des 4-Chlor-benzophenonimids durch Behandeln mit 1 Mol $KHCO_3$ und 2 Mol Natriumhypochlorit bei 0°; man erhält die reine α-Form durch Krystallisation aus Chloroform + Ligroin

(STIEGLITZ, PETERSON, *B.* **43**, 785; P., *Am.* **46**, 333). — Dünne Platten (aus Ligroin). F: 104°. Schwer löslich in Ligroin. — Liefert mit Chlorwasserstoff in Ligroin das Hydrochlorid des 4-Chlor-benzophenonimids zurück.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. B. s. o. bei der α-Form. — Prismen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 55° (STIEGLITZ, PETERSON, *B.* **43**, 785; P., *Am.* **46**, 333). Leichter löslich in Ligroin als die α-Form (ST., P.; P.). — Geht im Laufe einiger Monate spontan in die α-Form über (P.). Liefert mit Chlorwasserstoff in Ligroin das Hydrochlorid des 4-Chlor-benzophenonimids zurück (ST., P.; P.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-keton, 4.4′-Dichlor-benzophenon $C_{13}H_8OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 420)*. Reduktion der alkoh. Lösung im Sonnenlicht: BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/15], 775. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol hauptsächlich 4.4′-Dichlor-benzhydrol und wenig 4.4′.4″.4‴-Tetrachlor-benzpinakon (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1376; C., *R.* **38**, 116). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge teilweise 4.4′-Dichlor-benzhydrol, teilweise wird Chlor abgespalten (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 313). Reaktion mit Aminoderivaten des Anthrachinons: BASF, D. R. P. 220579; *C.* **1910** I, 1471; *Frdl.* **9**, 756. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenyl-keten-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 97.

x.x′-Dichlor-benzophenon $C_{13}H_8OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Oxydation von x.x′-Dichlor-diphenylmethan (Ergw. Bd. V, S. 278) in Schwefelkohlenstoff mit Chromylchlorid (NASTJUKOW, ANDREJEW, Ж. **47**, 555; *C.* **1916** I, 935). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°.

Oxim $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133° (NASTJUKOW, ANDREJEW, Ж. **47**, 556; *C.* **1916** I, 935).

Phenyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-keton, 2.4.6-Trichlor-benzophenon $C_{13}H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 421)*.

*S. 421, Z. 12—13 v. o. streiche den Satz: „Aus 2.4.6-Trichlor-benzoesäure durch Erhitzen mit Benzol und PCl_5 (M., R. **26**, 279)“.*

Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-keton, 2.4.2′.4′-Tetrachlor-benzophenon $C_{13}H_6OCl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das aus 1.3-Dichlor-benzol und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ erhaltene Reaktionsprodukt (COHEN, *R.* **38**, 116). — F: 78° (C.). Schwer löslich in 80%igem Alkohol (C.). — Wird in absolut-alkoholischer Lösung durch Einw. von Sonnenlicht zu 2.4.2′.4′.2″.4″.2‴.4‴-Oktachlor-benzpinakon reduziert (C.; vgl. BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/15], 775). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol oder mit Zink in alkoholisch-essigsaurer Lösung quantitativ 2.4.2′.4′-Tetrachlor-benzhydrol (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1376; C.).

Bis-[2.3.4.5.6-pentachlor-phenyl]-keton, Dekachlorbenzophenon, Perchlor-benzophenon $C_{13}OCl_{10} = C_6Cl_5\cdot CO\cdot C_6Cl_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von $SbCl_5$ auf Benzophenon (STEINER, *M.* **36**, 826). — Nädelchen (aus Eisessig oder Chlor-benzol). F: 318°.

Phenyl-[2-brom-phenyl]-keton, 2-Brom-benzophenon $C_{13}H_9OBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 421)*. *B.* Zur Bildung aus o-Brom-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 153. — F: 42° (K.). — Wird durch Zink in Essigsäure zu symm. 2.2′-Dibrom-benzpinakon, durch Natriumamalgam in Alkohol zu 2-Brom-benzhydrol reduziert (K., *R.* **34**, 161). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung entsteht wenig symm. 2.2′-Dibrom-benzpinakon (K., *R.* **34**, 161). Wird durch siedende alkoholische Kalilauge in Benzhydrol übergeführt (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 315).

Phenyl-[3-brom-phenyl]-keton, 3-Brom-benzophenon $C_{13}H_9OBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 421)*. *B.* Zur Bildung aus m-Brom-benzoylchlorid und Benzol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 154. — F: 77° (K.). — Wird durch Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung oder durch Zink in Essigsäure zu symm. 3.3′-Dibrom-benzpinakon reduziert (K., *R.* **34**, 162). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol oder mit siedender alkoholischer Kalilauge 3-Brom-benzhydrol (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 315).

Phenyl-[4-brom-phenyl]-keton, 4-Brom-benzophenon $C_{13}H_9OBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 422)*. *B.* Neben anderen Produkten durch Diazotieren von 4′-Brom-4-amino-benzophenon in alkoh. Lösung mit $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung und darauf folgendes Verkochen (MONTAGNE, *C.* **1917** II, 289). — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung entsteht symm. 4.4′-Dibrom-benzpinakon (M., *R.* **29**, 153 Anm. 2; vgl. BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/15], 775). Liefert bei Reduktion mit Zink und Essigsäure symm. 4.4′-Dibrom-benzpinakon und 4-Brom-benzhydrol (M., *R.* **29**, 153). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol viel 4-Brom-benzhydrol und

wenig symm. 4.4'-Dibrom-benzpinakon (BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1376; C., *R.* **38**, 117). Wird durch siedende alkoholische Kalilauge zu 4-Brom-benzhydrol reduziert; gleichzeitig wird etwas Brom abgespalten (M., VAN CHARANTE, *R.* **31**, 301, 317). Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon, 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2272).

Phenyl-[2.4-dibrom-phenyl]-keton, 2.4-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 422)*. *B.* Bei der Bildung aus m-Dibrom-benzol und Benzoylchlorid entstehen gleichzeitig geringe Mengen 2.6-Dibrom-benzophenon (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 329, 331). Aus 2.4-Dibrom-benzoylchlorid und Benzol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (M., VAN CH., *R.* **31**, 317, 329). — Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Alkohol). F: 55°. Kp_{24}: 229°; Kp_{765}: 378—379° (geringe Zers.). — Geht bei mehrtägigem Kochen in 3-Brom-fluorenon und 1.3-Dibrom-fluorenon über (M., VAN CH., *R.* **32**, 172). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Brom-benzhydrol (M., VAN CH., *R.* **31**, 338).

Phenyl-[2.6-dibrom-phenyl]-keton, 2.6-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 337). In geringer Ausbeute aus Benzoylchlorid und 1.3-Dibrom-benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (M., VAN CH., *R.* **31**, 332). — Nadeln (aus Petroläther). F: 121,5°. Kp_{747}: 381° (geringe Zers.) (M., VAN CH., *R.* **31**, 337). — Geht bei mehrtägigem Kochen in 1-Brom-fluorenon über (M., VAN CH., *R.* **32**, 166). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Benzhydrol (M., VAN CH., *R.* **31**, 338).

Bis-[2-brom-phenyl]-keton, 2.2'-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Oxydation von 2.2'-Dibrom-diphenylmethan mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (THORP, WILDMAN, *Am. Soc.* **37**, 377). — Platten (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, CCl_4, heißem Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid.

[2-Brom-phenyl]-[4-brom-phenyl]-keton, 2.4'-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ *(S. 423)*. *B.* Aus p-Brom-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ beim Erwärmen auf 80—100°, neben 4.4'-Dibrom-benzophenon (MONTAGNE, *R.* **29**, 157). — Monoklin-prismatische Krystalle (aus Petroläther). F: 62°. Kp_{764}: 381—384° (geringe Zers.). — Geht bei mehrtägigem Kochen in 3-Brom-fluorenon und 3.x-Dibrom-fluorenon (S. 254) über (M., VAN CHARANTE, *R.* **32**, 168).

Bis-[4-brom-phenyl]-keton, 4.4'-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ *(S. 423)*. *B.* Zur Bildung aus p-Brom-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. MONTAGNE, *R.* **29**, 156. Beim Erhitzen von 4.4'-Dibrom-benzilsäure auf 180° (BILTZ, *B.* **43**, 1819, 2262). — F: 175,5°; Kp_{766}: 395° (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol 4.4'-Dibrom-benzhydrol (M., VAN CHARANTE, *R.* **31**, 339). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge teilweise 4.4'-Dibrom-benzhydrol, teilweise wird Brom abgespalten (M., VAN CHARANTE, *R.* **31**, 338).

Oxim $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Br$ *(S. 423)*. F: 151,5° (MONTAGNE, *B.* **51**, 1485). — Gibt bei der Einw. von PCl_5 in Äther 4-Brom-benzoesäure-[4-brom-anilid].

Hydrazon $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Dibrom-benzophenon und Hydrazinhydrat in Alkohol auf 160—170° (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1926). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92—94°. — Gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol 4.4'-Dibrom-diphenyldiazomethan.

Bis-[4.4'-dibrom-diphenylmethylen]-hydrazin, Bis-[4-brom-phenyl]-ketazin $C_{26}H_{16}N_2Br_4 = (C_6H_4Br)_2C:N\cdot N:C(C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-diphenyldiazomethan durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum oder durch Kochen der benzolischen Lösung (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1927). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228—230°.

4.4'-Dibrom-diphenyldiazomethan $C_{13}H_8N_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2C:N:N$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-benzophenonhydrazon durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1927). — Hellrote Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 90—92°. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum oder beim Kochen der benzolischen Lösung Bis-[4.4'-dibrom-diphenylmethylen]-hydrazin.

Phenyl-[2-jod-phenyl]-keton, 2-Jod-benzophenon $C_{13}H_9OI = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 424)*. *B.* Zur Bildung aus o-Jod-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 156. — Krystalle. F: 32°; Kp_{13}: 210—211° (MONTAGNE, vgl. K., *R.* **34**, 156 Anm. 1).

Phenyl-[4-jod-phenyl]-keton, 4-Jod-benzophenon $C_{13}H_9OI = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 424)*. *B.* Zur Bildung aus p-Jod-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 154. Durch Erwärmen von Benzoylchlorid und Jodbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ auf 60° im Sonnenlicht (K.). — F: 102° (K.). — Wird durch Zink in Essigsäure zu

symm. 4.4'-Dijod-benzpinakon reduziert (K., *R.* **34**, 164). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Benzhydrol (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 339).

Bis-[4-jod-phenyl]-keton, 4.4'-Dijod-benzophenon $C_{13}H_8OI_2 = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_4I$ *(S. 425)*. *B.* Aus p-Jod-benzoylchlorid und Jodbenzol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ im Sonnenlicht bei 55—60° (MONTAGNE, *B.* **51**, 1486). — Nadeln (aus Benzol). F: 238,5°. Kp_{12}: 281°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon.

Oxim $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_4I\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4I$ *(S. 425)*. F: 173° (MONTAGNE, *B.* **51**, 1487). — Wird in Äther durch PCl_5 in 4-Jod-benzoesäure-[4-jod-anilid] umgelagert.

Phenyl-[2-nitro-phenyl]-keton, 2-Nitro-benzophenon $C_{13}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 425)*. Monoklin-prismatisch (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 340).

Phenyl-[3-nitro-phenyl]-keton, 3-Nitro-benzophenon $C_{13}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 425)*. *B.* {Beim Eintragen von 10 Tln. $AlCl_3$ .... (GEIGY, KÖNIGS, *B.* **18**, 2401}; vgl. ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 322). Aus m-Nitro-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 55° (MONTAGNE, *R.* **36**, 260). — F: 95°. Kp_{13}: 234° (M.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 98.

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-keton, 4-Nitro-benzophenon $C_{13}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 426)*. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) auf 1 Mol Benzophenon in Schwefelsäure bei 0°, neben anderen Produkten (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 237). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzophenon-nitrat bei —20° (R., *J. pr.* [2] **91**, 236).

[4-Chlor-phenyl]-[2-nitro-phenyl]-keton, 4'-Chlor-2-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Man erwärmt 2-Nitro-benzylchlorid mit Chlorbenzol und $AlCl_3$ in CS_2 auf 60° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit CrO_3 in Essigsäure (MONTAGNE, *B.* **49**, 2268). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151,5°. Kp_{11}: 236° (korr.). — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon.

Phenyl-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Chlor-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 70—85° (MARON, FOX, *B.* **47**, 2777; MONTAGNE, *B.* **49**, 2275). — Rhombisch-bipyramidal (Mo.). Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (MA., F.), 105,5° (Mo.). Kp_{12}: 235° (Mo.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser (MA., F.). — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon und 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon (Mo.). Liefert beim Kochen mit Kaliumxanthogenat und Natriumacetat in Alkohol 2.2'-Dinitro-4.4'-dibenzoyl-diphenylsulfid (MA., F.).

[2(?)-Chlor-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-keton, 2(?)-Chlor-3'-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* In geringer Menge aus m-Nitro-benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 80—100°, neben 4'-Chlor-3-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2269). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71,5°.

[4-Chlor-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-keton, 4'-Chlor-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus m-Nitro-benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 80—100°, neben 2(?)-Chlor-3'-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2269). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95,5°. Kp_{12}: 247° (korr.). — Liefert mit wasserfreier Salpetersäure 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon.

[2(?)-Chlor-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 2(?)-Chlor-4'-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Oxydation von 2'(?)-Chlor-4-nitro-diphenylmethan mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (MONTAGNE, *B.* **49**, 2253). In geringer Menge beim Erhitzen von p-Nitro-benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ auf 100°, neben 4'-Chlor-4-nitro-benzophenon (M.). — Weingelbe, rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Benzol). F: 107,5°. Kp_{10}: 229°.

[4-Chlor-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 4'-Chlor-4-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 426)*. *B.* Beim Erhitzen von p-Nitro-benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ auf 100° entsteht neben 4'-Chlor-4-nitro-benzophenon etwas 2(?)-Chlor-4'-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2251). Zur Bildung aus 4'-Chlor-4-nitro-diphenylmethan vgl. M., *B.* **49**, 2251. — Hellgelbe, triklin-pinakoidale Nadeln (aus Essigester). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Krystallen, die an der Luft verwittern. F: 100,75°. Kp_{12}: 246°. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ in alkoholisch-wäßriger Salzsäure 4'-Chlor-4-amino-benzophenon (M.). Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2270).

[4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_7O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 426)*. F: 88—89° (MARON, FOX, *B.* **47**, 2781). Schwer löslich in Ligroin, löslich in Chloroform, Äther und CS_2, leicht löslich in

Benzol. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon. Gibt mit Kaliumxanthogenat und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-[4-chlor-benzoyl]-diphenylsulfid.

[4-Brom-phenyl]-[2-nitro-phenyl]-keton, 4'-Brom-2-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Man erwärmt 2-Nitro-benzylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 auf 60° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit CrO_3 in Essigsäure (MONTAGNE, *B.* **49**, 2265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Kp_{11}: 248° (korr.). — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon.

Phenyl-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Brom-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 426)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. MONTAGNE, *B.* **49**, 2273. — Rhombisch-bipyramidal (M.). F: 124° (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2242), 113,25° (M.). Kp_{16}: 251° (M.). — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon (M.). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem wasserhaltigem Acetamid auf 200° 3-Nitro-4-oxy-benzophenon (B., *B.* **50**, 1354). Liefert beim Kochen mit Natriummalonsäuredimethylester in Äther und Verseifen des erhaltenen Esters durch Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure 2-Nitro-4-benzoyl-phenylessigsäure (B., ST., M.-S.).

[2(?)-Brom-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-keton, 2(?)-Brom-3'-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* In geringer Menge aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 80—90°, neben 4'-Brom-3-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81,5°.

[4-Brom-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-keton, 4'-Brom-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 80—90°, neben wenig 2(?)-Brom-3'-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109,5°. Kp_{11}: 254° (korr.). — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon.

[2(?)-Brom-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 2(?)-Brom-4'-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben 4'-Brom-4-nitro-benzophenon beim Erwärmen von 4-Nitro-benzylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 auf 60° und Kochen des Reaktionsproduktes mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (MONTAGNE, *B.* **49**, 2257). Neben 4'-Brom-4-nitro-benzophenon aus p-Nitro-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 75—85° (M., *B.* **49**, 2256). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109,5°. Kp_{10}: 239° (korr.).

[4-Brom-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 4'-Brom-4-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ *(S. 426)*. *B.* Aus p-Nitro-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 75—85° entsteht neben 4'-Brom-4-nitro-benzophenon 2(?)-Brom-4'-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2256). Beim Erwärmen von p-Nitro-benzylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 auf 60° und Oxydieren des Reaktionsproduktes mit CrO_3 in essigsaurer Lösung, neben wenig 2(?)-Brom-4'-nitro-benzophenon (M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Schmilzt nach dem Erstarren bisweilen bei 110°. Kp_{16}: 264°. — Gibt mit wasserfreier Salpetersäure 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2267).

[4-Brom-phenyl]-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_7O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ *(S. 426)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. MONTAGNE, *B.* **48**, 1031. — Monoklin. F: 119,5°. Kp_{10}: 287° (korr.). — Liefert mit wasserfreier Salpetersäure 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon.

Bis-[3-nitro-phenyl]-keton, 3.3'-Dinitro-benzophenon $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 427)*. F: 155° (MONTAGNE, *B.* **48**, 1036).

[2-Nitro-phenyl]-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Salpetersäure auf 4'-Chlor-2-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2269), auf 4-Chlor-benzophenon, neben 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon und 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2274), oder auf 4-Chlor-3-nitro-benzophenon, neben 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2276). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123,5°. Löslich in siedendem Alkohol, weniger löslich in Benzol als 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon.

[3-Nitro-phenyl]-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Salpetersäure auf 4'-Chlor-3-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2270), auf 4-Chlor-benzophenon, neben 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon

(M., *B.* **49**, 2274), auf 4-Chlor-3-nitro-benzophenon, neben 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2276). — Krystalle (aus Toluol). F: 166°. Unlöslich in Alkohol.

[4-Nitro-phenyl]-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Salpetersäure auf 4'-Chlor-4-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2270) oder auf 4-Chlor-benzophenon, neben 4'-Chlor-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Verhalten beim Schmelzen nach einmaligem Erstarren: M.

Bis-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$ *(S. 428)*. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auf 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon (MARON, FOX, *B.* **47**, 2781). — F: 132—133° (MA., F.). — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **48**, 1029).

[2-Nitro-phenyl]-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Salpetersäure auf 4'-Brom-2-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2265), auf 4-Brom-benzophenon, neben 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon und 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2272), oder auf 4-Brom-3-nitro-benzophenon, neben 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. Schmilzt nach dem Erstarren bei 143,5°. Schwer löslich in Alkohol.

[3-Nitro-phenyl]-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Salpetersäure auf 4'-Brom-3-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2266), auf 4-Brom-benzophenon, neben 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2272), oder auf 4-Brom-3-nitro-benzophenon, neben 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2274). — Krystalle (aus Toluol). F: 178°. Unlöslich in siedendem Alkohol.

[4-Nitro-phenyl]-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Salpetersäure auf 4'-Brom-4-nitro-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **49**, 2267), auf 4-Brom-benzophenon, neben 4'-Brom-2.3'-dinitro-benzophenon und 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon (M., *B.* **49**, 2272). — Rhombisch-bipyramidal. Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 134,5°, nach dem Erstarren bei 139,5°.

Bis-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$ *(S. 428)*. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon und wasserfreier Salpetersäure (MONTAGNE, *B.* **48**, 1032). — F: 157,5°.

Bis-[4-jod-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2I_2 = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO\cdot C_6H_3I\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4.4'-Dijod-benzophenon (MONTAGNE, *B.* **51**, 1488). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 185,5°.

Phenyl-[4-azido-phenyl]-keton, 4-Azido-benzophenon $C_{13}H_9ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Diazoniumperbromid des 4-Amino-benzophenons (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2765). — Blaßgelbe Blättchen (aus Äther). F: 74,5°. — Gibt mit äther. $SnCl_2$-Lösung ein Triazen.

Schwefelanalogon des Benzophenons.

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = C_6H_5\cdot CS\cdot C_6H_5$ *(S. 429)*. *B.* Bei der Einw. von Trichlormethylschwefelchlorid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52**, 418). In geringer Menge bei der Einw. von Triphenylmethylschwefelchlorid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (V., M.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. ***a-Oxo-dibenzyl, a-Oxo-a.β-diphenyl-äthan, Phenyl-benzoyl-methan, Phenyl-benzyl-keton, ω-Phenyl-acetophenon, Desoxybenzoin*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 431)*. Stellungsbezeichnung in den von „Desoxybenzoin" abgeleiteten Namen: $\langle 4\ 3\ 2\ 1\ 5\ 6\rangle\cdot CO\cdot CH_2\cdot\langle 1'\ 2'\ 3'\ 4'\ 5'\ 6'\rangle$ (ms). *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumbromid auf überschüssigen Benzaldehyd in Äther (MARSHALL, *Soc.* **107**, 520). Beim Erwärmen von α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenglykoldiacetat mit alkoh. Alkali (JÖRLANDER, *B.* **50**, 417). Durch Überleiten eines Gemisches der Dämpfe von Benzoesäure und Phenylessigsäure über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 835), von Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid und Phenylessigsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 324). Bei der Einw. von

Phenylmagnesiumbromid auf Benzylcyanid (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 305). — Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **101**, 1516. — Liefert bei monatelanger Belichtung in alkoh. Lösung neben Benzoesäure α- und β-Desoxybenzoinpinakon (Ergw. Bd. VI, S. 525) (PATERNÒ, *G.* **44** I, 159; COHEN, *C.* **1916** II, 655); α-Desoxybenzoinpinakon entsteht auch bei Belichtung der Lösung in Toluol oder in Äthylbenzol (P.). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 350—360° zu α.β-Diphenyl-äthan reduziert (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 761; *A. ch.* [9] **4**, 264). Liefert bei der Reduktion durch Ameisensäure in Gegenwart von Nickel bei 300° α.β-Diphenyl-äthan (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **21**, 63). Desoxybenzoin liefert mit α-Methyl-β-äthyl-acrolein in Methanol in Gegenwart einiger Tropfen Natriummethylat-Lösung bei 10—15° (nicht rein erhaltenen) α-Methyl-β-desyl-n-valeraldehyd, der bei der Oxydation in α-Methyl-β-desyl-n-valeriansäure und bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung in das bei 152° schmelzende Lacton der δ-Oxy-α-methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-valeriansäure übergeht; die letzte Verbindung erhält man direkt bei der Kondensation von Desoxybenzoin und α-Methyl-β-äthyl-acrolein in Gegenwart von stärkerer Natriummethylat-Lösung bei 30—40° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 246). Reagiert analog mit anderen aliphatischen ungesättigten Aldehyden (MEE.). Kondensiert sich mit o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff in trocknem Äther zu ms-[α-Chlor-2-nitro-benzyl]-desoxybenzoin und höherschmelzendem ms-[2-Nitro-benzal]-desoxybenzoin, in Gegenwart von absolut-alkoholischer Kalilauge zu α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[2-nitro-phenyl]-pentan (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 262, 267). Desoxybenzoin gibt bei der Kondensation mit m-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von HCl höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin (ST., W., *A.* **374**, 275; vgl. RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1377). Gibt mit p-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von HCl ms-[α-Chlor-4-nitro-benzyl]-desoxybenzoin und die beiden ms-[4-Nitro-benzal]-desoxybenzoine mit den Schmelzpunkten 164—165° und 148—149°, in Gegenwart von alkoh. Kalilauge α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-pentan (ST., W., *A.* **374**, 268, 274). Gibt mit Zimtaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff ms-[α-Chlor-cinnamyl]-desoxybenzoin (SINGH, MAZUMDÀR, *Soc.* **115**, 824), in Gegenwart von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-butyraldehyd (MEE., *J. pr.* [2] **97**, 237). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 112. Kondensiert sich mit Salicylaldehyd in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol bei 0° zu Salicylal-desoxybenzoin (S., M.); unter anderen Bedingungen (z. B. ohne Lösungsmittel) entsteht 2.3-Diphenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2393) (DECKER, V. FELLENBERG, *A.* **364**, 34; DAS, GHOSH, *Soc.* **115**, 819; S., M., *Soc.* **115**, 822). Gibt mit Phenylpropiolsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumalkoholat γ.α'.β'-Triphenyl-α-pyron (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 459). Gibt mit N-Chlor-dimethylamin in alkoh. Natriumäthylat-Lösung ms-Dimethylamino-desoxybenzoin (RABE, *B.* **45**, 2168). Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 130—150° 4-Oxy-2.3-diphenyl-chinolin (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* **115**, 823). — Geht im Kaninchen-Organismus in o-Benzyl-benzoesäure über (SIEBURG, HARLOFF, *H.* **108**, 200).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ („Diäthylcarbobenzonsäure") *(S. 434)*. Ist von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 232, 257) als das bei 103—104° schmelzende Lacton der δ-Oxy-β-methyl-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2467) erkannt worden.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ („Isodiäthylcarbobenzonsäure") *(S. 434)*. Hat nach MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 260) wahrscheinlich die Konstitution des Lactons der γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-γ-benzyl-buttersäure.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ („α-Dipropylcarbobenzonsäure") *(S. 435)*. Ist von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 232, 249) als ein Gemisch zweier stereoisomerer Lactone der δ-Oxy-α-methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure erkannt worden, deren eines bei 152°, deren anderes bei 92—93° schmilzt.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ („β-Dipropylcarbobenzonsäure") *(S. 435)*. Ist von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 249) als das bei 92—93° schmelzende Lacton der δ-Oxy-α-methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure erkannt worden.

Verbindung $C_{22}H_{26}O_2$ („Diisobutylcarbobenzonsäure") *(S. 435)*. Ist von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 233) als Lacton der δ-Oxy-α.α-dimethyl-β-isopropyl-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure erkannt worden.

Desoxybenzoin-imid, Phenyl-benzyl-ketimid $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzen von Benzonitril mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis und NH_4Cl (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 335). — Wurde nicht rein erhalten. Geht durch tagelanges Erhitzen auf 115° im Wasserstoff-Strom in Desoxybenzoin-[α-phenyl-styrylimid] $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$ über (M., M., *C. r.* **159**, 152; *A. ch.* [9] **14**, 359). Wird durch verd. Salzsäure in Phenyl-benzyl-keton und NH_4Cl gespalten (M., M., *A. ch.* [9] **14**, 336).

Desoxybenzoin-oxim, Phenyl-benzyl-ketoxim $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 435)*. Kp_{10}: 215—220° (in CO_2-Atm. ohne Zers.) (KOETZ, WUNSTORF, *J. pr.*

[2] **88**, 525). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 270° im CO_2-Strom explosionsartig unter Bildung von Benzonitril, Benzylalkohol, Lophin und etwas Desoxybenzoin (K., W.; vgl. jedoch ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** I, 743).

Bis-[phenyl-benzyl-methylen]-hydrazin, Phenylbenzylketazin $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 435)*. *B.* Durch Kochen von Desoxybenzoin mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **113**, 644). Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf ms-Oxymethylen-desoxybenzoin (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 256). — Beim Leiten von Chlorwasserstoff über Phenylbenzylketazin bei 180° entsteht 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol (R., R.).

Desoxybenzoin-semicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 435)*. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in 80%igem Alkohol bei 40—55° α-Semicarbazino-α.β-diphenyl-äthan (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 35).

Phenyl-[α-chlor-benzyl]-keton, ms-Chlor-desoxybenzoin, Desylchlorid $C_{14}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ *(S. 436)*. Liefert mit Phthalimid-kalium auf dem Wasserbad N-Desyl-phthalimid, in Nitrobenzol bei 150—160° N-Desyl-phthalimid und niedrigerschmelzendes α.α'-Dibenzoyl-stilben (MC KENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1333).

Phenyl-[α.α-dichlor-benzyl]-keton, ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 436)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 112.

Phenyl-[α-brom-benzyl]-keton, ms-Brom-desoxybenzoin, Desylbromid $C_{14}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ *(S. 436)*. Liefert mit Natriumäthylat in Alkohol Benzoin (WIDMAN, *A.* **400**, 129).

[4-Brom-phenyl]-[4-brom-benzyl]-keton, 4.4'-Dibrom-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dibrom-benzil mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BILTZ, *B.* **43**, 1819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther.

[2-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-keton, 2.2'-Dinitro-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Diese Konstitution kommt der von GOLUBEW (Ж. **13**, 28; *B.* **14**, 2068) *(S. 438)* als γ-Dinitrodesoxybenzoin beschriebenen Verbindung zu (KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1213).

Phenyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton, 2'.4'-Dinitro-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 437)*. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.4-Dinitro-tolan (PFEIFFER, *A.* **411**, 107). Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BORSCHE, *A.* **390**, 28; PF., *A.* **412**, 301). — F: 136° (PF., *A.* **411**, 107), 135—136° (B.). — Löst sich in alkoh. Kalilauge mit tiefvioletter, in alkoh. Ammoniak mit violettroter, in Anilin mit orangegelber, in Dimethylanilin und Diphenylamin mit orangeroter Farbe (PF., *A.* **412**, 301). Gibt mit Anilin eine additionelle Verbindung (PF., *A.* **412**, 302).

Oxim $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.'4'-Dinitro-desoxybenzoin und Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol bei 130—140° im Rohr (PFEIFFER, *A.* **412**, 301). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137—139°. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit dunkelolivgrüner Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure 2'.4'-Dinitrodesoxybenzoin.

x.x-Dinitro-desoxybenzoin, α-Dinitrodesoxybenzoin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 437)*. Die von GOLUBEW (Ж. **13**, 23; *B.* **14**, 2067) beschriebene Verbindung ist ein 2.2'-Dinitro-desoxybenzoin enthaltendes Gemisch (KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1213).

2. ***β-Oxo-α.α-diphenyl-äthan, Diphenylacetaldehyd*** $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CHO$ *(S. 438)*. Läßt sich mit Silberoxyd zu Diphenylessigsäure oxydieren (TIFFENEAU, *C. r.* **150**, 1183). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid [β.β-Diphenyl-vinyl]-acetat (Ergw. Bd. VI, S. 336).

3. ***α-Oxo-2-methyl-diphenylmethan, 2-Benzoyl-toluol, Phenyl-o-tolyl-keton, 2-Methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 439)*. *Darst.* (Aus Benzol und o-Toluylsäurechlorid ... (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2805); vgl. REDDELIEN, *B.* **48**, 1468). — Riecht schwach nach Benzophenon (COHEN, *R.* **38**, 117). Kp_{762}: 309,5°; Kp_{12}: 168° (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 347); Kp_8: 169° (C.). Leicht löslich in 80%igem Alkohol (C.). Emissionsspektrum der Mischungen von Phenyl-o-tolyl-keton mit Chlorbenzol, Xylol oder Methylbenzoat bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: GOLDSTEIN, *Verh. phys. Ges.* **12** [1910], 382; *Phys. Z.* **11** [1910], 432. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol 2-Methyl-benzhydrol und symm. 2.2'-Dimethyl-benzpinakon (C.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge zu 2-Methyl-benzhydrol reduziert (M., VAN CH., *R.* **31**, 347). — $C_{14}H_{12}O + HNO_3$. *B.* Aus Phenyl-o-tolyl-keton und Salpetersäure (D: 1,4) (REDDELIEN, *B.* **48**, 1467). Öl. Zersetzt sich an der Luft. Hydrolyse durch Salpetersäure (D: 1,362 und 1,326): R.

Phenyl-o-tolyl-ketimid $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf o-Toluylsäurenitril und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit einem Gemisch von Eis und Ammoniumchlorid (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **156**, 1806; *A. ch.* [9] **14**, 338). — Öl. Kp_4: 136—137°. $D_4^{19,5}$: 1,0614. $n_D^{19,5}$: 1,6065. — $C_{14}H_{13}N + HCl$.

Phenyl-[5-chlor-2-methyl-phenyl]-keton, 5-Chlor-2-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-toluol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (AGFA, D. R. P. 267271; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 201). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 210°.

[2-Chlor-phenyl]-[5-chlor-2-methyl-phenyl]-keton, 5.2'-Dichlor-2-methyl-benzophenon $C_{14}H_{10}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-toluol und 2-Chlor-benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (AGFA, D. R. P. 267271; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 201). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 225°. — Gibt mit der berechneten Menge Chlor bei 170—180° 5.2'-Dichlor-2-trichlormethyl-benzophenon.

[2-Chlor-phenyl]-[5-chlor-2-trichlormethyl-phenyl]-keton, 5.2'-Dichlor-2-trichlormethyl-benzophenon $C_{14}H_7OCl_5 = CCl_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 5.2'-Dichlor-2-methyl-benzophenon und der berechneten Menge Chlor bei 170—180° (AGFA, D. R. P. 267271; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 201). — Krystalle (aus Ligroin). F: 117°.

4. ***a-Oxo-3-methyl-diphenylmethan, 3-Benzoyl-toluol, Phenyl-m-tolyl-keton, 3-Methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 440).* Riecht schwach nach Benzophenon (COHEN, *R.* **38**, 118). Kp_{761}: 320,5—321° (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 348); Kp_8: 170° (C.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol 3-Methyl-benzhydrol und symm. 3.3'-Dimethyl-benzpinakon (C.). Wird durch Alkohol im Sonnenlicht zu symm. 3.3'-Dimethyl-benzpinakon reduziert (BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/15], 775). Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge zu 3-Methyl-benzhydrol reduziert (M., VAN CH.).

Phenyl-[6-chlor-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Chlor-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. F. MAYER, FREUND, *B.* **55**, 2058. — *B.* Aus p-Chlor-toluol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (HELLER, *B.* **46**, 1500). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 35—36°. Sehr leicht löslich.

5. ***a-Oxo-4-methyl-diphenylmethan, 4-Benzoyl-toluol, Phenyl-p-tolyl-keton, 4-Methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 440).* *B.* Bei der Einw. von 1 Mol p-Tolylmagnesiumjodid auf 2 Mol Benzaldehyd (MARSHALL, *Soc.* **107**, 516). — Über den Polymorphismus des Phenyl-p-tolyl-ketons vgl. SCHAUM, *Ch. Z.* **34**, 417; **38**, 258. Krystalloptisches Verhalten beider Formen: WALLERANT, *C. r.* **158**, 1474. Viscositäten von Schmelzen der stabilen und der metastabilen Modifikation bei 76,5°: SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 188. Emissionsspektrum von Mischungen von Phenyl-p-tolyl-keton mit Chlorbenzol, Xylol und Methylbenzoat bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: GOLDSTEIN, *Verh. phys. Ges.* **12** [1910], 382; *Phys. Z.* **11** [1910], 432. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol 4-Methyl-benzhydrol und symm. 4.4'-Dimethyl-benzpinakon (COHEN, *R.* **38**, 118). Wird durch Alkohol im Sonnenlicht zu symm. 4.4'-Dimethyl-benzpinakon reduziert (BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/15], 775). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf 130° Phenyl-p-tolyl-keton-hydrazon (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1926). Liefert beim Erhitzen mit Diphenyl-keten-Chinolin auf 150° Triphenyl-p-tolyl-äthylen (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 96); Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., K. — $C_{14}H_{12}O + HNO_3$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-keton und Salpetersäure (D: 1,4) (REDDELIEN, *B.* **48**, 1467). Nädelchen. F: 13°. Löst sich in Chloroform leicht mit gelber Farbe. Zersetzt sich an der Luft. Wird durch Wasser oder Alkohol sofort gespalten. Hydrolyse durch Salpetersäure (D: 1,362 und 1,326): R.

Phenyl-p-tolyl-ketimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von p-Toluylsäurenitril mit Phenylmagnesiumbromid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit einem Gemisch von Eis und NH_4Cl (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **156**, 1806; *A. ch.* [9] **14**, 339). — Krystalle. F: 37°. Kp_3: 147°. D_4^{20}: 1,0617. n_D^{20}: 1,6097. — $C_{14}H_{13}N + HCl$.

Phenyl-p-tolyl-ketoxim-N-methyläther $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):N(:O) \cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, entsprechend den Formeln

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ O:N \cdot CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ CH_3 \cdot N:O \end{array}$$

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben dem entsprechenden O-Methyläther bei Einw. von Dimethylsulfat auf das α-Oxim des Phenyl-p-tolyl-ketons in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 20° und aufeinander folgender Behandlung der erhaltenen Additions-

verbindung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Schwefelsäure unter Eiskühlung (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 937). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 91—92°. Krystallisiert aus wasserhaltigem Äther in Täfelchen mit $^1/_2$ H_2O vom Schmelzpunkt 66—67,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig eine Verbindung $C_{15}H_{17}N$, deren Hydrochlorid bei 199—201° schmilzt. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Phenyl-p-tolyl-keton und N-Methyl-hydroxylamin. Gibt additionelle Verbindungen mit dem α-Oxim und dem β-Oxim des Phenyl-p-tolyl-ketons.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Neben dem entsprechenden O-Methyläther bei Einw. von Dimethylsulfat auf das β-Oxim des Phenyl-p-tolyl-ketons in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 20° und aufeinander folgender Behandlung der entstandenen Additionsverbindung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Schwefelsäure unter Eiskühlung (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 939). — Krystalle (aus Ligroin). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Ligroin, schwer in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Phenyl-p-tolyl-keton und N-Methyl-hydroxylamin. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig dasselbe Produkt wie die niedrigerschmelzende Form. Gibt additionelle Verbindungen mit dem α-Oxim und dem β-Oxim des Phenyl-p-tolyl-ketons.

Phenyl-p-tolyl-ketoxime $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen: ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 22 I, 742.

a) ***Höherschmelzendes Oxim, α-Oxim*** $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ *(S. 441)*. F: 153—154° (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 936), 155—156° (STOERMER, *B.* 44, 667). — Geht in alkoh. Lösung bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in das β-Oxim über (ST.). Gibt mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 20° den O-Methyläther und den niedrigerschmelzenden N-Methyläther (S., L.). — Verbindung mit der niedrigerschmelzenden Form des Phenyl-p-tolyl-ketoxim-N-methyläthers $C_{14}H_{13}ON + C_{15}H_{15}ON$. Krystalle (aus Ligroin). F: 106—107° (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 938, 941). — Verbindung mit der höherschmelzenden Form des Phenyl-p-tolyl-ketoxim-N-methyläthers. Krystalle (aus Äther). F: 124—125° (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 942).

O-Methyläther $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des α-Oxims des Phenyl-p-tolyl-ketons mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 938). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70,5—72°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

b) ***Niedrigerschmelzendes Oxim, β-Oxim*** $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ *(S. 441)*. *B.* Aus dem α-Oxim bei Bestrahlung der alkoh. Lösung mit ultraviolettem Licht (STOERMER, *B.* 44, 667). — F: 115—116° (ST.), 136,5—137,5° (nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol) (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 937). — Wird durch Dimethylsulfat in alkoholisch-wäßriger Natronlauge in den O-Methyläther und den höherschmelzenden N-Methyläther übergeführt (S., L.). — Verbindung mit der niedrigerschmelzenden Form des Phenyl-p-tolyl-ketoxim-N-methyläthers. Krystalle (aus Petroläther). F: 90° bis 92° (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 941). — Verbindung mit der höherschmelzenden Form des Phenyl-p-tolyl-ketoxim-N-methyläthers. Krystalle (aus Petroläther). F: 81—82,5° (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 942).

O-Methyläther $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des β-Oxims des Phenyl-p-tolyl-ketons mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* 51, 939). — Öl. Kp_{14}: 184—185°; $Kp_{0,5}$: 135—136°. Leicht löslich in kaltem Petroläther; unlöslich in verd. Säuren.

Phenyl-p-tolyl-keton-hydrazon, 4-Methyl-benzophenonhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-benzophenon und Hydrazinhydrat in Alkohol auf 130° (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1926). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81°. Gibt in Benzol mit Quecksilberoxyd Phenyl-p-tolyl-diazomethan.

Phenyl-p-tolyl-diazomethan $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):N:N$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-keton-hydrazon in Benzol durch Oxydation mit Quecksilberoxyd (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1926). — Violettrote Nadeln. F: ca. 53—55° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Benzol Stickstoff ab.

Phenyl-[3-chlor-4-methyl-phenyl]-keton, 3-Chlor-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 627. — *B.* Aus o-Chlor-toluol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (HELLER, *B.* 46, 1500). — Blättchen (aus Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 3-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(4).

[2-Chlor-phenyl]-p-tolyl-keton, 2'-Chlor-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}OCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlor-benzoylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (COHEN, *R.* 38, 117). — Prismen. F: 99,5°. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol viel 2'-Chlor-4-methyl-benzhydrol und wenig α.α'-Bis-[2-chlor-phenyl]-α.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol (Co.). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Alkohol auf 2'-Chlor-4-methyl-benzophenon im Sonnenlicht (BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* 23 [1914/15], 775).

[4-Chlor-phenyl]-p-tolyl-keton, 4'-Chlor-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}OCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlor-benzoylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (COHEN, *R.* 38, 117). — Plättchen. F: 118°. Schwer löslich in 80%igem Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol quantitativ 4'-Chlor-4-methyl-benzhydrol (Co.). Liefert bei der Reduktion mit Zink in alkoholischer, essigsaurer Lösung α.α'-Bis-[4-chlor-phenyl]-α.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol (Co.); dieselbe Verbindung entsteht bei der Einw. von Alkohol im Licht (BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* 23 [1914/15], 775).

[3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton, 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 442).*

S. 442, Z. 3 v. u. statt „Syst. No. 3036" lies „Hptw. Bd. XIV, S. 241".

6. ***4¹-Oxo-4-äthyl-diphenyl, 4-Acetyl-diphenyl, Methyl-diphenylyl-keton, 4-Phenyl-acetophenon*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$[1] *(S. 443).* Liefert beim Erhitzen mit festem Ammoniumsulfid im Autoklaven auf 215° Diphenylylessigsäure und Diphenylylessigsäureamid (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] 81, 394).

4. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-propan, α-Phenyl-β-benzoyl-äthan, Phenyl-β-phenäthyl-keton, β-Phenyl-propiophenon, ω-Benzyl-acetophenon*** $C_{15}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 444).* *B.* Beim Überleiten eines Gemisches der Dämpfe von Benzoesäure und Hydrozimtsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] 15, 325) oder über MnO bei 400—450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 835). Durch Oxydation von α.γ-Diphenyl-propylalkohol mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (BAUER, *C. r.* 154, 1094). — *Darst.* Man schüttelt eine Lösung von 20,8 g (0,1 Mol) Benzalacetophenon in 150 cm³ Äthylacetat in Gegenwart von 0,2 g Platinoxyd-Katalysator mit Wasserstoff, bis 0,1 Mol Wasserstoff absorbiert ist; Ausbeute 81—95% der Theorie (Organic Syntheses 8 [New York 1928], S. 36). — Kp: 360° (M.). Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* 18, 187. Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoholischer Lösungen: STOBBE, EBERT, *B.* 44, 1291. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 360° zu α.γ-Diphenyl-propan reduziert (SA., MURAT, *C. r.* 158, 762; *A. ch.* [9] 4, 286).

γ-Chlor-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-[β-chlor-β-phenyl-äthyl]-keton, ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon $C_{15}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 444).* *B.* In sehr geringer Menge bei der Kondensation von Zimtsäurechlorid und Benzol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* 44, 65).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[α-brom-benzyl]-acetophenon, Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form, α-Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 445).* *B.* Zur Bildung aus Benzalacetophenon und Brom in Chloroform oder CS_2 vgl. SMEDLEY, *Pr. chem. Soc.* 25 [1909], 259; ABELL, *Soc.* 101, 1000. In geringer Menge durch Einw. von Bromwasserstoff auf ω-Brom-ω-benzal-acetophenon in Chloroform oder CS_2 (A., *Soc.* 101, 1001). — F: 158° (A.), 159—160° (MARSHALL, *Soc.* 105, 531). — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung ω-Brom-ω-benzal-acetophenon (WISLICENUS, SCHMIDT, *A.* 308, 226; REYNOLDS, *Am.* 44, 323; A., *Soc.* 101, 1002).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 445).* *B.* Zur Bildung durch Einw. von Brom auf Benzalacetophenon in Chloroform oder CS_2 vgl. SMEDLEY, *Pr. chem. Soc.* 25 [1909], 259; ABELL, *Soc.* 101, 1000. Durch Einw. von Bromwasserstoff auf ω-Brom-ω-benzal-acetophenon in CS_2 in besserer Ausbeute als in Chloroform (A., *Soc.* 101, 1001). — F: 122—123° (A.). — Wird im Sonnenlicht gelb (A.).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von DILTHEY (*J. pr.* [2] 101, 195) und v. AUWERS, JÜLICHER (*B.* 55, 2183).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-chlor-phenyl]-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-(4-chlor-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[4-chlor-α-brom-benzyl]-acetophenon, [4-Chlor-benzal]-acetophenon-dibromid $C_{15}H_{11}OClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigschmelzenden Form aus ω-[4-Chlor-benzal]-acetophenon und Brom in Eisessig (BODFORSS, *B.* **51**, 218). — Nadeln (aus Eisessig). F: 178—180°. Ist in Eisessig weniger löslich als die niedrigschmelzende Form. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 190—193°. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Chlor-dibenzoylmethan.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. bei der hochschmelzenden Form. — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126° (BODFORSS, *B.* **51**, 218). Ist in Eisessig leichter löslich als die hochschmelzende Form. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 142—143°. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Chlor-dibenzoylmethan.

β.γ-Dichlor-α-oxo-α-phenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-propan, Phenyl-[α.β-dichlor-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Chlor-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon, [3-Nitro-benzal]-acetophenon-dichlorid $C_{15}H_{11}O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung äquimolekularer Mengen ω-Chlor-acetophenon und m-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (BODFORSS, *B.* **52**, 144). Aus ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon und Chlor in Eisessig (B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[α-brom-3-nitro-benzyl]-acetophenon, [3-Nitro-benzal]-acetophenon-dibromid $C_{15}H_{11}O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 445)*. Gibt mit siedender methylalkoholischer Kalilauge [3-Nitro-α-methoxy-benzal]-acetophenon (BODFORSS, *B.* **49**, 2804). Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol oder mit Pyridin ω-Brom-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon (S. 263).

2. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzylketon, α.α'-Diphenyl-aceton*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 445)*. *B.* Durch Überleiten von Phenylessigsäure-Dampf über ThO_2 bei 430—460° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 704, 1337; *Bl.* [4] **7**, 648, 654), bei 400° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **155**, 385), über FeO oder Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220; SA., MU., *C. r.* **156**, 1953), über MnO bei 400—450° (SA., MAILHE, *C. r.* **158**, 832). Durch Erhitzen von 4.6-Dioxo-3.5-diphenyl-2-benzyl-5.6-dihydro-γ-pyran mit 20%iger Kalilauge im Rohr auf 150—160° (WEDEKIND, *A.* **378**, 279). — F: 35° (SA., MAILHE, *C. r.* **158**, 832), 33° (SE.). Kp_{753}: 329° (SE.); Kp: 331° (W.). Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Absorptionsspektrum alkoholischer Lösungen: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* **101**, 1516. Emissionsspektrum der festen Lösungen von Dibenzylketon in Chlorbenzol, Xylol und Methylbenzoat bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: GOLDSTEIN, *Verh. phys. Ges.* **12** [1910], 382; *Phys. Z.* **11** [1910], 432. — Verhalten bei Belichtung in absol. Alkohol: COHEN, *C.* **1916** II, 655. Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 400° α.γ-Diphenyl-propan (SA., MU., *C. r.* **158**, 761; *A. ch.* [9] **4**, 286), in Gegenwart von stark aktivem Nickel bei 170—175° α.γ-Dicyclohexyl-propan (SA., MU., *C. r.* **155**, 385; *A. ch.* [9] **4**, 304). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 134. Liefert mit Phthalaldehyd in Alkohol in Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 8). Dibenzylketon gibt mit Dimethylcarbonat in Gegenwart von Natrium in Äther α.γ-Diphenyl-acetessigsäuremethylester (SCHROETER, *B.* **49**, 2712). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 121° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1337; *Bl.* [4] **7**, 654).

Dibenzylketoxim $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C:N\cdot OH$ *(S. 446)*. F: 118° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1337; *Bl.* [4] **7**, 654).

Dibenzylketon-semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 447)*. F: 123° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1337; *Bl.* [4] **7**, 654), 140° (STAUDINGER, *B.* **44**, 541), 145—146° (WEDEKIND, *A.* **378**, 279).

Bis-[4-nitro-benzyl]-keton, α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-aceton $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 447)*. *B.* Durch Erhitzen von 4.6-Dioxo-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-2-[4-nitro-benzyl]-5.6-dihydro-γ-pyran mit 20%iger Kalilauge im Rohr auf 160° (WEDEKIND, *A.* **378**, 291). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 205—206°. Ziemlich schwer löslich in Methanol, Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol. — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 110—112°.

3. ***α-Oxo-α.β-diphenyl-propan, α-Phenyl-α-benzoyl-äthan, Phenyl-α-phenäthyl-keton, α-Phenyl-propiophenon, ms-Methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 447)*.

S. 447, Z. 19 v. u. statt „58°" lies „53°".

4. *α-Oxo-2-methyl-dibenzyl, β-Oxo-α-phenyl-β-o-tolyl-äthan, o-Tolyl-benzyl-keton, 2-Methyl-desoxybenzoin* $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von o-Toluylsäure und Phenylessigsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325). — Kp: 318—320°.

5. *α-Oxo-3-methyl-dibenzyl, β-Oxo-α-phenyl-β-m-tolyl-äthan, m-Tolyl-benzyl-keton, 3-Methyl-desoxybenzoin* $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von m-Toluylsäure und Phenylessigsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325). — Blättchen. F: 42°.

Semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 168° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325).

6. *α-Oxo-4-methyl-dibenzyl, β-Oxo-α-phenyl-β-p-tolyl-äthan, p-Tolyl-benzyl-keton, 4-Methyl-desoxybenzoin* $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 447)*. *B.* Zur Bildung aus Phenylessigsäurechlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. WEISS, *M.* **40**, 394. Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von p-Toluylsäure und Phenylessigsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* **15**, 325). Aus p-Tolunitril und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (TURNER, *Soc.* **107**, 1462). Beim Erwärmen von α-Phenyl-α'-[4-methyl-benzoyl]-äthylenglykoldiacetat mit alkoh. Alkali (JÖRLANDER, *B.* **50**, 419). — F: 110° (M.; T.), 109° (J.). — Liefert mit Brom in siedendem Chloroform p-Tolyl-[α.α-dibrom-benzyl]-keton (W.). Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat p-Tolyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton (T.).

p-Tolyl-benzyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 448)*. F: 130—131° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325), 124° (TURNER, *Soc.* **107**, 1462).

p-Tolyl-benzyl-ketazin $C_{30}H_{28}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 448)*. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolyl-benzyl-keton und Semicarbazidhydrochlorid in wäßr. Alkohol im Rohr auf 180° (TURNER, *Soc.* **107**, 1462; Priv.-Mitt.). — F: 181°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in verd. Säuren. — Wird durch konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, durch konz. Salzsäure bei Siedehitze in p-Tolyl-benzyl-keton übergeführt.

p-Tolyl-[α.α-dibrom-benzyl]-keton $C_{15}H_{12}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolyl-benzyl-keton und Brom in siedendem Chloroform (WEISS, *M.* **40**, 395). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 127,5—128°. — Gibt bei der Kalischmelze p-Toluylsäure. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 140—160° 4-Methyl-benzil.

p-Tolyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton, 2'.4'-Dinitro-4-methyl-desoxybenzoin $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäurechlorid und Toluol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (PFEIFFER, *A.* **412**, 303). — Hellbräunlich gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. Wurde einmal in Form von hellgelben Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 95—96° erhalten; diese Form ging allmählich in die bei 135—136° schmelzende Form über. — Gibt mit Anilin ein Additionsprodukt.

7. *α-Oxo-β.β-diphenyl-propan, α.α-Diphenyl-propionaldehyd, Methyl-diphenyl-acetaldehyd* $C_{15}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CHO$ *(S. 448)*. Kp_{10}: 163—164°; Kp_{30}: 191—193° (FAWORSKI, Ж. **50**, 77; *C.* **1923** III, 668). — Liefert beim Behandeln mit tert.-Butylmagnesiumchlorid in Äther β.β-Diphenyl-propylalkohol.

8. *α-Oxo-2.4-dimethyl-diphenylmethan, asymm. Benzoyl-m-xylol, Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-benzophenon* $C_{15}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 449)*. *B.* (Aus m-Xylol, Benzoylchlorid und frisch bereitetem $AlCl_3$ (... ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 469); AGFA, D. R. P. 267271; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 202). Kinetik der Bildung aus m-Xylol und Benzoylchlorid in Gegenwart einiger Halogenide der Erdalkalimetalle, des Zinks und Quecksilbers bei 155—160°: MENSCHUTKIN, Ж. **47**, 1853; *C.* **1916** II, 315. Durch Einw. von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol Chlorcyan in Äther, Umsetzung des Reaktionsproduktes mit ca. 1 Mol 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid und nachfolgende Hydrolyse (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 382). — Kp_{15}: 186—189° (GR., B., C.); Kp_{10}: 180° (AGFA). — Verhalten beim Chlorieren bei 170—190°: AGFA.

2'-Chlor-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{13}OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlor-benzoylchlorid und m-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (AGFA, D. R. P. 267271; *C.* **1913** II, 2014; *Frdl.* **11**, 201). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 210°. — Liefert mit der berechneten Menge Chlor bei 170—190° 2'-Chlor-2.4-bis-trichlormethyl-benzophenon.

2'-Chlor-2.4-bis-trichlormethyl-benzophenon $C_{15}H_7OCl_7 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2'-Chlor-2.4-dimethyl-benzophenon und der berechneten Menge Chlor bei 170—190°

(AGFA, D. R. P. 267271; *C.* 1913 II, 2014; *Frdl.* 11, 201). — Gelbliches Pulver. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge oder beim Verrühren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 2'-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4). Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: AGFA.

9. ***a-Oxo-2.2'-dimethyl-diphenylmethan, Di-o-tolyl-keton, 2.2'-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol o-Tolylmagnesiumbromid auf 1 Mol Chlorcyan in Äther, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure und Erwärmen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 12, 381). — Prismen (aus Alkohol). F: 72°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Oxim $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2'-Dimethyl-benzophenon und einem Überschuß von Hydroxylamin in Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 12, 381). — Prismen (aus Alkohol). F: 105°.

10. ***a-Oxo-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, Di-p-tolyl-keton, 4.4'-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 451)*. *B.* Aus Di-p-tolyl-dichlormethan durch Wasserdampf-Destillation (GOMBERG, TODD, *Am. Soc.* 39, 2392) oder durch Kochen mit Eisessig (BÖESEKEN, *R.* 24, 4; COHEN, *R.* 38, 118). Durch Einw. von 3 Mol p-Tolylmagnesiumbromid auf 1 Mol Chlorcyan, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure und Erhitzen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 12, 380). — F: 95° (Co.), 94—95° (GR., B., C.), 93° (Go., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol 4.4'-Dimethyl-benzhydrol und 4.4'.4''.4'''-Tetramethyl-benzpinakon (Co.). Wird durch Alkohol im Sonnenlicht zu 4.4'.4''.4'''-Tetramethyl-benzpinakon reduziert (BÖESEKEN, COHEN, *Akad. Amsterdam Versl.* 23 [1914/15], 775). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 105—120° Di-p-tolyl-dichlormethan (G., T.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* 384, 96.

4.4'-Dimethyl-benzophenon-diphenylacetal, Diphenoxy-di-p-tolyl-methan $C_{27}H_{24}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Di-p-tolyl-dichlormethan und Phenol in Benzol bei Zimmertemperatur (GOMBERG, TODD, *Am. Soc.* 39, 2394). — Krystalle (aus ammoniakhaltigem Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Petroläther, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, CCl_4 und Aceton. — Wird durch verd. Salzsäure auf dem Wasserbad in 4.4'-Dimethyl-benzophenon und Phenol gespalten.

4.4'-Dimethyl-benzophenonimid $C_{15}H_{15}N = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 3 Mol p-Tolylmagnesiumbromid auf 1 Mol Chlorcyan in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 12, 380). — $C_{15}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + Äther). Zersetzt sich bei 180—190°. Löslich in Wasser. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung entsteht 4.4'-Dimethyl-benzophenon.

4.4'-Dimethyl-benzophenonhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Di-p-tolyl-keton und Hydrazinhydrat in Alkohol auf 150° (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1924). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—110°. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol Di-p-tolyl-diazomethan (s. u.).

4.4'-Dimethyl-diphenylketazin, Di-p-tolyl-ketazin $C_{30}H_{28}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Di-p-tolyl-diazomethan bei vorsichtigem Erhitzen im Hochvakuum oder beim Kochen der benzolischen Lösung (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1925). — Krystalle (aus Eisessig). F: 190—191°.

Di-p-tolyl-diazomethan $C_{15}H_{14}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:N:N$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dimethyl-benzophenonhydrazon mit Quecksilberoxyd in Benzol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1924). — Tiefviolette Krystalle (aus Äther). F: 101°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther. Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (ST., G.); kurz vor der Zersetzung tritt ein blaues Leuchten auf (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* 49, 1935). Ist im Dunkeln monatelang haltbar (ST., G.). Die Lösungen in Äther und Petroläther sind sehr beständig (ST., G.). — Beim Aufbewahren der Lösungen in CS_2 entsteht Tetra-p-tolyl-äthylen (ST., G.). Geht bei vorsichtigem Erhitzen im Hochvakuum oder beim Kochen der benzolischen Lösung in Di-p-tolyl-ketazin über (ST., G.).

11. ***Derivat eines Dimethyl-benzophenons mit ungewisser Stellung der Methylgruppen.***

x.x'-Dichlor-x.x'-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{12}OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des aus o-Chlor-toluol und Formaldehyd erhaltenen x.x'-Dichlor-x.x'-dimethyl-diphenylmethans (Ergw. Bd. V, S. 290) mit Chromylchlorid in CS_2 (NASTJUKOW, ANDREJEW, Ж. 47, 557; *C.* 1916 I, 935). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°.

12. ***4¹-Oxo-4-propyl-diphenyl, 4-Propionyl-diphenyl, Äthyl-diphenylyl-keton, 4-Phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$[1]). *B.* Aus Diphenyl und Propionylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 396). — Blätter (aus Alkohol). F: 89°. Kp: 344°. — Liefert beim Erhitzen mit festem Ammoniumsulfid im Autoklaven β-Diphenylyl-propionsäure und β-Diphenylyl-propionsäureamid. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 122°.

Oxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. Blättchen (aus Alkohol). F: 159° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 396). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

13. ***1³-Oxo-1-[penten-(1)-yl]-naphthalin, Äthyl-[β-naphthyl-(1)-vinyl]-keton*** $C_{15}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Äthyl-{β-[2-chlor-naphthyl-(1)]-vinyl}-keton $C_{15}H_{13}OCl = C_{10}H_6Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-naphthaldehyd-(1) und Methyläthylketon in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther Äthyl-{β-[2-chlor-naphthyl-(1)]-äthyl}-keton. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Salpetersäure fast vollständig.

Semicarbazon $C_{16}H_{16}ON_3Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CH:CH\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 185° (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2104). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$.

1. ***α-Oxo-α.δ-diphenyl-butan, α-Phenyl-γ-benzoyl-propan, Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-keton, γ-Phenyl-butyrophenon*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Phenyl-[γ-brom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton, γ-Brom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan in Eisessig (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 1382). — Platten (aus Aceton + Äther). F: 115—116°. Zersetzt sich bei 120°. — Gibt bei der thermischen Zersetzung 3-Brom-2.5-diphenyl-furan. Liefert beim Kochen mit Ammoniumbromid in Methanol 2.5-Diphenyl-furan.

[4-Brom-phenyl]-[γ-chlor-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton, γ-Chlor-4-brom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NClBr = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan vom Schmelzpunkt 131° in Alkohol bei 0° (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1650). — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert in siedendem Alkohol 5-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-furan. Gibt mit Kaliumacetat in Alkohol hochschmelzendes und niedrigschmelzendes 4-Brom-β-[α-chlor-benzal]-propiophenon.

[4-Brom-phenyl]-[γ-brom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton, 4.γ-Dibrom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Eintragen der beiden 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropane (F: 131° und 162°) in mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1652). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 144° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Alkohol 5-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-furan.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Sättigen der Lösungen der beiden 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropane (F: 131° und 162°) in Eisessig mit Bromwasserstoff bei 0° (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1652). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 133°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 5-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-furan. Gibt mit Brom höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes [4-Brom-phenyl]-[α.γ-dibrom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton. Liefert bei der Einw. von Kaliumacetat in Alkohol 4-Brom-β-nitro-β-benzal-propiophenon.

[4-Brom-phenyl]-[α.γ-dibrom-β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton, 4.α.γ-Tribrom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{12}O_3NBr_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(NO_2)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4Br$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei tagelangem Kochen einer gesättigten Lösung von 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan vom Schmelzpunkt 131° in CCl_4 mit Brom im Sonnenlicht (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1653). Neben der niedrigerschmelzenden Form aus [4-Brom-phenyl]-[γ-brom-

[1]) Die Konstitution dieser von WILLGERODT, SCHOLTZ (*J. pr.* [2] **81**, 396) als 3-Propionyl-diphenyl beschriebenen Verbindung ist in Analogie zum entsprechenden Methyl-diphenyl-keton (vgl. S. 237 Anm.) angenommen; vgl. a. F. MAYER, MÜLLER, *B.* **60**, 2281; allerdings wollen WILLGERODT, SCHOLTZ bei der Oxydation des Ketons 3-Phenyl-benzoesäure erhalten haben.

β-nitro-γ-phenyl-propyl]-keton vom Schmelzpunkt 133° und Brom (K., W.). — Krystalle (aus CCl_4). F: 162—163°. Liefert bei der Einw. von Kaliumjodid [4-Brom-phenyl]-[β-nitro-γ-phenyl-α-propenyl]-keton.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Platten (aus Benzol). F: 137° (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1653).

2. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-butan, β-Phenyl-α-benzoyl-propan, Phenyl-[β-phenyl-propyl]-keton, β-Phenyl-butyrophenon*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Phenyl-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, γ-Nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{15}O_3N = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Nitromethan in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol bei ca. 40° (KOHLER, *Am. Soc.* 38, 893). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Brom in Chloroform höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon und geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{13}O_3NBr_2$[1]) vom Schmelzpunkt 105°. Das Natriumsalz gibt mit Brom in Chloroform höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes γ-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon. Bei der Einw. von Brom auf γ-Nitro-β-phenyl-butyrophenon in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung entsteht γ.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon. — $NaC_{16}H_{14}O_3N$. Mikrokrystallinisches Pulver. Wird durch Wasser und Säuren in das freie Keton übergeführt.

Semicarbazon $C_{17}H_{18}O_3N_4 = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Platten. F: 165° (KOHLER, *Am. Soc.* 38, 893).

[4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, 4-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{14}O_3NBr = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-ω-benzal-acetophenon und der Natriumverbindung des Nitromethans in Alkohol (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1646). Aus den 3 stereoisomeren 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropanen bei der Reduktion mit Zinkstaub und 80°/₀igem Alkohol (K., W., *Am. Soc.* 41, 1650). — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). F: 101—102°. Schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert mit Brom in CCl_4 höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes [4-Brom-phenyl]-[α-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton und geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ vom Schmelzpunkt 91° und einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ vom Schmelzpunkt 138—139°. Die Natriumverbindung gibt mit Brom in CCl_4 [4-Brom-phenyl]-[γ-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton und geringe Mengen einer bei 99—102° schmelzenden Verbindung. Fügt man zu einer methylalkoholischen Lösung von [4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton abwechselnd kleine Mengen Natriummethylat und Brom, so entsteht [4-Brom-phenyl]-[γ.γ-dibrom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton.

Semicarbazon $C_{17}H_{17}O_3N_4Br = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4Br):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 168—169° (Zers.) (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1646). Schwer löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol.

Phenyl-[α-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{14}O_3NBr = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben großen Mengen der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten bei der Einw. von Brom auf γ-Nitro-β-phenyl-butyrophenon in Chloroform beim Erwärmen oder in Gegenwart von Aceton (KOHLER, *Am. Soc.* 38, 896). Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von HBr in alkoh. Lösung (K., ENGELBRECHT, *Am. Soc.* 41, 1381). In geringer Menge bei der Einw. von Diäthylanilin oder Toluidin auf die niedrigerschmelzende Form in Methanol (K., E.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 129° (K., *Am. Soc.* 46, 510). — Liefert mit KI in siedendem Methanol α-Jod-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon (K.). Gibt mit Kaliumacetat in Alkohol 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan (K.; K., E.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (KOHLER, *Am. Soc.* 38, 896; 46, 510; K., ENGELBRECHT, *Am. Soc.* 41, 1381). — Geht unter der Einw. von HBr in alkoh. Lösung in die höherschmelzende Form über (K., E.). Bei der Einw. von Diäthylanilin oder Toluidin auf die methylalkoholische Lösung entstehen ebenfalls geringe Mengen der höherschmelzenden Form (K., E.). Liefert mit KI in siedendem Methanol α-Jod-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon (K.). Gibt mit Kaliumacetat in Alkohol 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan (K.; K., E.).

Phenyl-[γ-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, γ-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{14}O_3NBr = O_2N\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Brom in CCl_4 auf die Natriumverbindung von γ-Nitro-β-phenyl-butyrophenon (KOHLER.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. KOHLER, *Am. Soc.* 46, 509.

Am. Soc. **38**, 894). — Platten oder Nadeln (aus Methanol). F: 93°. — Liefert in Natrium methylat-Lösung mit Brom γ.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Methanol). F: 90° (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 894). — Liefert in Natriummethylat Lösung mit Brom γ.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon. Liefert mit Brom in Chloroform beim Erwärmen oder in Gegenwart von Aceton α.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon.

[4-Brom-phenyl]-[α-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, 4.α-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4Br$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten bei der Einw. von Brom auf [4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton in CCl_4 (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1647). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 114,5—115,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform. — Liefert mit KI in siedendem Alkohol [4-Brom-phenyl]-[α-jod-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton. Gibt in Alkohol bei der Einw. von Kaliumacetat 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan vom Schmelzpunkt 131°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Tafeln (aus Alkohol). F: 105—106° (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1647). — Liefert mit KI in siedendem Alkohol [4-Brom-phenyl]-[α-jod-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton.

[4-Brom-phenyl]-[γ-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, 4.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = O_2N\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von Brom in CCl_4 auf die Natriumverbindung des [4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-ketons (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1647). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 127°. — Wird durch KI zu [4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton reduziert. Gibt mit Kaliumacetat in Alkohol 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan vom Schmelzpunkt 115°.

Phenyl-[α.γ-dibrom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, α.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = O_2N\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus niedrigerschmelzendem γ-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon und Brom in Chloroform beim Erwärmen oder in Gegenwart von Aceton (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 897). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Aceton und Chloroform. — Gibt mit KI in siedendem Alkohol α-Jod-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon und andere Produkte (K.). Beim Kochen mit Zinkstaub in Alkohol entstehen geringe Mengen 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan (S. 268) (K.; vgl. K., ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 1381).

Phenyl-[γ.γ-dibrom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, γ.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = O_2N\cdot CBr_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf höherschmelzendes und auf niedrigerschmelzendes γ-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon in Natriummethylat-Lösung (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 895). Durch Einw. von Brom auf γ-Nitro-β-phenyl-butyrophenon in Natriummethylat-Lösung (K.). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 160—162° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. — Liefert mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht oder in Gegenwart von Aceton α.γ.γ-Tribrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon.

[4-Brom-phenyl]-[γ.γ-dibrom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, 4.γ.γ-Tribrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{12}O_3NBr_3 = O_2N\cdot CBr_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch abwechselnde Zugabe kleiner Mengen Natriummethylat und Brom zu einer methylalkoholischen Lösung von [4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1648). — Platten oder Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 144—146°. — Geht bei der Einw. von KI zunächst in [4-Brom-phenyl]-[γ-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton und schließlich in [4-Brom-phenyl]-[γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton über.

Phenyl-[α.γ.γ-tribrom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, α.γ.γ-Tribrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{12}O_3NBr_3 = O_2N\cdot CBr_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon und Brom in Chloroform im Sonnenlicht oder in Gegenwart von Aceton (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 897). — Nadeln (aus Chloroform). F: 185°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und kaltem Chloroform, leicht in siedendem Chloroform.

Phenyl-[α-jod-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, α-Jod-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{14}O_3NI = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHI\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von KI auf die höherschmelzende oder auf die niedrigerschmelzende Form des α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenons in siedendem Methanol (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 896). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

[4-Brom-phenyl]-[α-jod-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-keton, 4-Brom-α-jod-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}O_3NBrI = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHI\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von KI auf die höherschmelzende oder die niedrigerschmelzende Form des [4-Brom-phenyl]-[α-brom-γ-nitro-β-phenyl-propyl]-ketons in siedendem Alkohol (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1648). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 110°.

3. *α-Oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α-Benzyl-propiophenon, ω-Methyl-ω-benzyl-acetophenon* $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 453)*. *B.* {Aus ω-Benzyl-acetophenon . . . (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 8}; *A. ch.* [8] **28**, 399). Aus Propiophenon durch aufeinander folgende Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid (H., B., *C. r.* **158**, 828). — Kp_{15}: 187—188°.

4. *γ-Oxo-α-phenyl-γ-o-tolyl-propan, o-Tolyl-β-phenäthyl-keton, 2-Methyl-β-phenyl-propiophenon* $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von o-Toluylsäure und Hydrozimtsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 330—340°.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 85° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325).

5. *γ-Oxo-α-phenyl-γ-m-tolyl-propan, m-Tolyl-β-phenäthyl-keton, 3-Methyl-β-phenyl-propiophenon* $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von m-Toluylsäure und Hydrozimtsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325). — Kp: 345—347°.

6. *α-Oxo-α-phenyl-γ-m-tolyl-propan, Phenyl-[β-m-tolyl-äthyl]-keton, β-m-Tolyl-propiophenon* $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α.β-Dibrom-β-m-tolyl-propiophenon $C_{16}H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[3-Methyl-benzal]-acetophenon und 1 Mol Brom in Chloroform (GIUA, *G.* **46** I, 293). — Nadeln (aus Petroläther). F: 127—128°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Petroläther, löslich in Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbliche Färbung.

7. *γ-Oxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan, p-Tolyl-β-phenäthyl-keton, 4-Methyl-β-phenyl-propiophenon* $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von p-Toluylsäure und Hydrozimtsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 325). — Krystalle. F: 69°.

8. *α'-Oxo-α-äthyl-dibenzyl, α-Oxo-α.β-diphenyl-butan, α-Phenyl-α-benzoyl-propan, Phenyl-[α-phenyl-propyl]-keton, α-Phenyl-butyrophenon, ms-Äthyl-desoxybenzoin* $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 453)*. *B.* Bei der Einw. von eiskalter konz. Schwefelsäure auf α-Äthyl-hydrobenzoin (Ergw. Bd. VI, S. 493), neben Äthyl-benzhydryl-keton (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 183; TIFFENEAU, O., *C. r.* **171**, 401; *Bl.* [4] **29**, 424). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57°.

Semicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 159—161° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 184).

9. *α-Oxo-3.4-dimethyl-dibenzyl, Benzyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4-Dimethyl-desoxybenzoin* $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 454)*. *B.* Beim Erwärmen von α-Phenyl-α'-[3.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenglykoldiacetat mit alkoh. Kalilauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1460).

10. *α-Oxo-4.4'-dimethyl-dibenzyl, p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-keton, 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin, Desoxy-p-toluoin* $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 454)*. *B.* Aus p-Tolilmonohydrazon (Syst. No. 677a) durch Erhitzen unter stark vermindertem Druck (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 222). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. Kp_{10}: 202—210°. — Liefert mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-ketazin.

p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-ketazin $C_{32}H_{32}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Desoxy-p-toluoin und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 223). — Gelbe Nädelchen. F: 155—156°.

ms.ms-Dibrom-4.4'-dimethyl-desoxybenzoin, ms.ms-Dibrom-desoxy-p-toluoin $C_{16}H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf p-Tolyl-p-toluyl-diazomethan in CCl_4 (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 224). — Blättchen (aus Äther). F: 120°.

11. *β-Oxo-α.α-diphenyl-butan, α-Propionyl-diphenylmethan, Äthyl-benzhydryl-keton* $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **171**, 401; *Bl.* [4] **29**, 424. — *B.* Neben ms-Äthyl-desoxybenzoin durch Einw. von eiskalter konz. Schwefelsäure auf α-Äthyl-hydrobenzoin (Ergw. Bd. VI, S. 493) (O., *Bl.* [4] **25**, 183; T., O., *C. r.* **171**, 401; *Bl.* [4] **29**, 427). — Krystalle. F: 32—33°.

Semicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 184).

12. *γ-Oxo-β.β-diphenyl-butan, Methyl-[α.α-diphenyl-äthyl]-keton, α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton* $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 455)*. *B.* Aus

α.α-Dimethyl-α'.α'-diphenyl-äthylenglykol durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (PARRY, *Soc.* **99**, 1172; vgl. MEERWEIN, *A.* **396**, 260 Anm.) oder bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure (ERDMANN, Dissertation [Rostock 1910], S. 71; M., *A.* **396**, 259) oder beim Erwärmen mit ca. 65%iger Schwefelsäure (P., *Soc.* **107**, 115). — F: 41° (E.; M.; P., *Soc.* **107**, 115), 44—45° (P., *Soc.* **99**, 1172). Kp_{18}: 180° (P., *Soc.* **107**, 115); Kp_{16}: 176° (M.). — Läßt sich mit Natriumhypobromit-Lösung zu α.α-Diphenyl-propionsäure oxydieren (M.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Methyl-β.β-diphenyl-propylalkohol (M., *A.* **405**, 174 Anm. 1).

13. ***α-Oxo-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan, eso-Benzoyl-mesitylen, Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, Phenylmesitylketon, 2.4.6-Trimethyl-benzophenon*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 457)*. $C_{16}H_{16}O + HNO_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-benzophenon und Salpetersäure (D: 1,4) (REDDELIEN, *B.* **48**, 1468). Öl. Hydrolyse durch Salpetersäure (D: 1,362 und 1,326): R.

14. ***4¹-Oxo-4-butyl-diphenyl, 4-Butyryl-diphenyl, Propyl-diphenylyl-keton, 4-Phenyl-butyrophenon*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$[1]. *B.* Aus Diphenyl und Butyrylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 398). — Blättchen (aus Alkohol und Äther). F: 74°. Kp: 354—355°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit festem Ammoniumsulfid im Autoklaven auf 200° γ-Diphenylyl-buttersäure und γ-Diphenylyl-buttersäureamid. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 94°.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 100° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 398).

15. ***γ-Oxo-β-methyl-γ-diphenylyl-propan, 4-Isobutyryl-diphenyl, Isopropyl-diphenylyl-keton, 4-Phenyl-isobutyrophenon*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$[1]. *B.* Aus Diphenyl und Isobutyrylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 400). — Blättchen (aus Alkohol). F: 56°. Kp: 346—347°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 99°.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 54° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 400). Sehr leicht löslich in Äther, weniger leicht in Alkohol.

6. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O$.

1. ***α-Oxo-α.ε-diphenyl-pentan, α-Phenyl-δ-benzoyl-butan, Phenyl-[δ-phenyl-butyl]-keton*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon durch Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **45**, 51) oder in Aceton (STRAUS, *A.* **393**, 299). Durch Oxydation von α-Oxy-α.ε-diphenyl-pentan mit $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung (ST., *A.* **393**, 305). — Nadeln (aus Methanol). F: 47° (B., WOLLEMANN, *B.* **45**, 3721), 45—45,2° (ST.). Gelegentlich wurde aus dem Oxim eine bei 24,5—25,2° schmelzende Form erhalten, die im Laufe einiger Tage in die höherschmelzende Form überging (ST.). Kp_{14}: 225—226° (B.); Kp_{18-20}: 205—206° (ST.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und kaltem Methanol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Oxy-α.ε-diphenyl-pentan (ST., *A.* **393**, 303; B., W., *B.* **45**, 3722).

Dimethylacetal $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_5$: *B.* Durch Reduktion des Dimethylacetals des Cinnamalacetophenons mit Wasserstoff unter 1,5 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (STRAUS, *A.* **393**, 309). — Öl. Kp_{20}: 194—197°. — Liefert beim Kochen mit Methanol und Salzsäure α-Oxo-α.ε-diphenyl-pentan.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus verd. Methanol oder Petroläther). F: 81—82° (BORSCHE, *B.* **45**, 51), 79—80,2° (STRAUS, *A.* **393**, 302). — Wird durch PCl_5 in Äther bei Wasserbadtemperatur in das Anilid der δ-Phenyl-n-valeriansäure umgelagert (B.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Nadeln (aus Petroläther). F: 65,5—67° (STRAUS, *A.* **393**, 302).

β.γ.δ.ε-Tetrabrom-α-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $C_{17}H_{14}OBr_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und 2 Mol Brom in Chloroform (GIUA, *G.* **46** I, 292). — Nadeln (aus Benzol). F: 176° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rosa Färbung.

---

[1]) Die Konstitution ist in Analogie zum entsprechenden Methyl-diphenylyl-keton (S. 237) angenommen worden.

2. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-pentan, Di-β-phenäthyl-keton, α.α'-Dibenzyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 457)*. *B.* Durch Reduktion von α-Benzyl-α'-benzal-aceton mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol (Borsche, Wollemann, *B.* **45**, 3720). Aus Dibenzalaceton bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol (Borsche, *B.* **45**, 48; B., W., *B.* **45**, 3719) oder durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, essigsaurer Lösung (Haller, *C. r.* **154**, 556; H., Bauer, *A. ch.* [8] **28**, 404). Durch Überleiten von Hydrozimtsäure-Dampf über ThO_2 bei 430—450° (Senderens, *C. r.* **150**, 704; **152**, 385; *Bl.* [4] **7**, 649; **9**, 952), über ThO_2 oder MnO bei 400° (Sabatier, Murat, *A. ch.* [9] **4**, 295), über Fe_2O_3 bei 430—490° (Mailhe, *C. r.* **157**, 221; *Bl.* [4] **15**, 325). Durch Erhitzen von 4.6-Dioxo-3.5-dibenzyl-2-β-phenäthyl-5.6-dihydro-γ-pyran mit Kalilauge im Rohr auf 120° (Wedekind, *A.* **378**, 285). — Kp: 348° (Sa., Mu.), 347° (M., *Bl.* [4] **15**, 325); Kp_{760}: 347,5° (korr.) (Se., *C. r.* **152**, 385; *Bl.* [4] **9**, 952); Kp_{18}: 224° (B.); Kp_{13}: 205—208° (H.; H., B.); Kp_{12}: 206° (B., W.). D_4^0: 1,0356 (Se.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart eines schwach aktiven Nickel-Präparates bei 180° (Sa., Mu., *C. r.* **156**, 1951; *A. ch.* [9] **4**, 295) oder mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (Clemmensen, *B.* **47**, 681) α.ε-Diphenyl-pentan. Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol γ-Oxy-α.ε-diphenyl-pentan (B., W.). Liefert in Äther bei Einw. von Natriumamid und Methyljodid γ-Oxo-β.β.δ.δ-tetramethyl-α.ε-diphenyl-pentan (H.; H., B.).

Oxim $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C:N\cdot OH$ *(S. 458)*. F: 95—96° (Borsche, *B.* **45**, 49; Wedekind, *A.* **378**, 285), 94° (Mailhe, *Bl.* [4] **15**, 325), 91° (Haller, Bauer, *A. ch.* [8] **28**, 405).

Semicarbazon $C_{18}H_{21}ON_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (nach vorheriger Sinterung) (Wedekind, *A.* **378**, 285), 105° (Senderens, *C. r.* **152**, 385).

Bis-[α.β-dichlor-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalacetontetrachlorid $C_{17}H_{14}OCl_4 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Suspension von Dibenzalaceton in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur (Hellthaler, *A.* **406**, 170; vgl. Arndt, Nachtwey, *B.* **59**, 1073). — Nadeln (aus Eisessig). F: 138—139° (H.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol (H.). — Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol α.α'-Dichlor-α.α'-dibenzal-aceton (H.).

α.β.ε-Tribrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan, [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{17}H_{15}OBr_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ *(S. 458)*. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff und PBr_5 auf Dibenzalaceton in CS_2 oder Äther (Straus, *A.* **374**, 182). — F: 136° (Zers.).

Bis-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalacetontetrabromid $C_{17}H_{14}OBr_4 = (C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr)_2CO$ *(S. 458)*. Gibt beim Kochen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge ein Öl, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure α.α'-Diphenyl-γ-pyron und Äthylchlorid liefert (Vorländer, Meyer, *B.* **45**, 3356). Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat und Alkohol oder bei der Einw. von Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur α.α'-Dibrom-α.α'-dibenzal-aceton (Hellthaler, *A.* **406**, 164).

α.β.β.δ.ε-Pentabrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan, [α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-[α.α.β-tribrom-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalbromacetontetrabromid $C_{17}H_{13}OBr_5 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-α.α'-dibenzal-aceton oder β.δ.ε-Tribrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen und den berechneten Mengen Brom in CCl_4 (Hellthaler, *A.* **406**, 160). — Prismen (aus Eisessig). F: ca. 184° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert bei der Einw. von Natriumacetat in siedendem Alkohol α.α'-Dibrom-α.α'-dibenzal-aceton (H., *A.* **406**, 167).

3. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-pentan, Phenyl-[β-phenyl-butyl]-keton, β-Phenyl-valerophenon*** $C_{17}H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Phenyl-[γ-nitro-β-phenyl-butyl]-keton, γ-Nitro-β-phenyl-valerophenon $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Kondensation von Benzalacetophenon mit der Natriumverbindung des Nitroäthans in absol. Alkohol und Zersetzung der entstandenen Natriumsalze mit Säure (Kohler, *Am. Soc.* **38**, 897). — Starke Nadeln oder Platten (aus Äther). F: 100°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Feine Nadeln (aus Äther). F: 72° (Kohler, *Am. Soc.* **38**, 897).

Phenyl-[γ-brom-γ-nitro-β-phenyl-butyl]-keton, γ-Brom-γ-nitro-β-phenyl-valerophenon $C_{17}H_{16}O_3NBr = CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form bei Zugabe der berechneten Menge Natriummethylat zu einer heißen Lösung von Benzalacetophenon

und Nitroäthan in Methanol und nachfolgender Einw. von Brom unter Kühlung (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 898). — Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 117° (K., Priv.-Mitt.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 898). Leichter löslich in Alkohol als die niedrigerschmelzende Form.

4. ***α-Oxo-α-phenyl-β-benzyl-butan, α-Phenyl-β-benzoyl-butan, α-Benzyl-butyrophenon, ω-Äthyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid auf Propyl-phenyl-keton in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1476; **158**, 829). — Kp_{14}: 183° bis 185°; Kp_{17}: 191—192°.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$. Nadeln. F: 70° (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1476).

5. ***β-Oxo-γ.γ-diphenyl-pentan, Methyl-[α.α-diphenyl-propyl]-keton, α-Äthyl-α.α-diphenyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von α-Methyl-α-äthyl-α'.α'-diphenyl-äthylenglykol in eiskalte Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **419**, 157). — Blättchen (aus Petroläther). F: 27°. Kp_{11}: 179°. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit α.α-Diphenyl-buttersäure. Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 200° Essigsäure und α.α-Diphenyl-propan.

Semicarbazon $C_{18}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200° (MEERWEIN, *A.* **419**, 157).

6. ***α-Oxo-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzophenon*** $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ *(S. 461)*. Kp_{10}: 190°; n_D^{11}: 1,5876 (COHEN, *R.* **38**, 119). Leicht löslich in Alkohol (Co.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Oxydation mit verd. Salpetersäure und alkal. $KMnO_4$-Lösung Benzophenon-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4') (MILLS, *Proc. Cambridge Soc.* **18** [1915], 149). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol hauptsächlich 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzhydrol und Oktamethyl-benzpinakon (Co.).

7. ***δ-Oxo-β-methyl-δ-diphenylyl-butan, 4-Isovaleryl-diphenyl, Isobutyl-diphenylyl-keton, 4-Phenyl-isovalerophenon*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). *B.* Aus Isovalerylchlorid und Diphenyl in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 401). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 63°. Kp: 356°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 102,5°.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 131° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 401). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

7. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{20}O$.

1. ***ε-Oxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-pentan, Phenyl-[β-phenyl-isoamyl]-keton, β-Phenyl-isocaprophenon*** $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

β-Nitro-ε-oxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-pentan, γ-Nitro-β-phenyl-isocaprophenon $C_{18}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und 2-Nitro-propan in Methanol in Gegenwart von wenig Natriummethylat (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 899). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform. — Liefert mit Brom in Chloroform höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-isocaprophenon. Wird durch Natrium in Benzol zersetzt. Zersetzt sich in konz. Natriumalkoholat-Lösung unter Bildung von Benzalacetophenon, der Natriumverbindung des 2-Nitro-propans, $NaNO_2$ und anderen Verbindungen.

δ-Brom-β-nitro-ε-oxo-β-methyl-γ.ε-diphenyl-pentan, α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-isocaprophenon $C_{18}H_{18}O_3NBr = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Brom auf γ-Nitro-β-phenyl-isocaprophenon in Chloroform (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 900). — Dünne Platten (aus Chloroform + Alkohol). F: 165°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und in kaltem Chloroform.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 125° (KOHLER, *Am. Soc.* **38**, 900). Leicht löslich in heißem Alkohol.

---

[1]) Die Konstitution ist in Analogie zum entsprechenden Methyl-diphenylyl-keton (S. 237) angenommen worden.

2. *α-Oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-pentan, γ-Phenyl-β-benzoyl-pentan, α-Methyl-β-phenyl-valerophenon* $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Propyliden-propiophenon (REYNOLDS, *Am.* **44**, 318). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf α-Benzal-propiophenon (R.). — Nadeln (aus Methanol). F: 60,5°. Kp_{20}: 202—204°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

Oxim $C_{18}H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$. Platten (aus Alkohol). F: 119° (REYNOLDS, *Am.* **44**, 319).

3. *α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-β-benzyl-butan, β-Benzyl-β-benzoyl-butan, α-Methyl-α-benzyl-butyrophenon, ω-Methyl-ω-äthyl-ω-benzyl-acetophenon* $C_{18}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in Benzol (DUMESNIL, *C. r.* **153**, 111; *A. ch.* [9] **8**, 84). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 201°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Liefert mit Natriumamid in siedendem Xylol α-Methyl-α-äthyl-hydrozimtsäureamid und β-Benzyl-butan.

4. *α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-γ-o-tolyl-propan, β-Methyl-α-o-tolyl-β-benzoyl-propan, α-[2-Methyl-benzyl]-isobutyrophenon, α.α-Dimethyl-β-o-tolyl-propiophenon* $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isobutyrophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und o-Xylylbromid in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 22; *A. ch.* [8] **28**, 401). — Öl. Kp_{15}: 199—200°. — Liefert beim Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol α.α-Dimethyl-β-o-tolyl-propionsäureamid (H., B., *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 20).

5. *α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-γ-m-tolyl-propan, β-Methyl-α-m-tolyl-β-benzoyl-propan, α-[3-Methyl-benzyl]-isobutyrophenon, α.α-Dimethyl-β-m-tolyl-propiophenon* $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isobutyrophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und m-Xylylbromid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 22; *A. ch.* [8] **28**, 401). — Öl. Kp_{12}: 196—197°. — Liefert beim Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol α.α-Dimethyl-β-m-tolyl-propionsäureamid (H., B., *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 21).

6. *α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan, β-Methyl-α-p-tolyl-β-benzoyl-propan, α-[4-Methyl-benzyl]-isobutyrophenon, α.α-Dimethyl-β-p-tolyl-propiophenon* $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isobutyrophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und p-Xylylbromid in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 23; *A. ch.* [8] **28**, 402; [9] **9**, 23 Anm.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 46—47°. Kp_{18}: 200—202°. — Liefert beim Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol α.α-Dimethyl-β-p-tolyl-propionsäureamid (H., B., *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 22).

7. *α'-Oxo-α-isobutyl-dibenzyl, ε-Oxo-β-methyl-δ.ε-diphenyl-pentan, Phenyl-[α-phenyl-isoamyl]-keton, α-Phenyl-isocaprophenon, ms-Isobutyl-desoxybenzoin* $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 462)*. *B.* Durch Eintragen von α-Isobutyl-hydrobenzoin in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 186). — Prismen (aus Alkohol). F: 77,5—78°. Kp_{21}: 199—202°.

8. *α-Oxo-α-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-propan, β-[4-Isopropyl-phenyl]-propiophenon, ω-Cuminyl-acetophenon* $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[4-isopropyl-phenyl]-propiophenon, Cuminalacetophenondibromid $C_{18}H_{18}OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cuminalacetophenon und 1 Mol Brom in Chloroform (BODFORSS, *B.* **52**, 145). — Nadeln (aus Essigester). F: 119—119,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Einwirkung von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung: B.

9. *α-Oxo-2.4.6.3'.5'-pentamethyl-diphenylmethan, eso-Mesitoyl-mesitylen, 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-benzophenon* $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ *(S. 462)*. Gibt bei 6-tägigem Kochen und Oxydation des oberhalb 360° übergehenden Destillats geringe Mengen 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon (SEER, *M.* **33**, 41).

8. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{22}O$.

1. *γ-Oxo-α.η-diphenyl-heptan, [β-Phenäthyl]-[δ-phenyl-butyl]-keton* $C_{19}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrierung von Benzal-cinnamal-aceton (BORSCHE, *B.* **45**, 52) oder von γ-Oxo-α.η-diphenyl-α-heptylen in Gegenwart von

kolloidalem Palladium in alkoh. Lösung (B., WOLLEMANN, *B.* 45, 3724). — Kp_{14}: 239° (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol γ-Oxy-α.η-diphenyl-heptan (B., W.). Gibt ein bei 122—123° schmelzendes Phenylsemicarbazon (Syst. No. 1632) (B.).

2. ***ζ-Oxo-α-phenyl-ζ-p-tolyl-hexan, p-Tolyl-[ε-phenyl-n-amyl]-keton, 4-Methyl-ε-phenyl-caprophenon*** $C_{19}H_{22}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ε-Phenyl-capronsäurechlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2183). – Kp_{14}: 248—252°. – Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure im Rohr bei 250° Terephthalsäure.

3. ***α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-β-benzyl-pentan, β-Benzyl-β-benzoyl-pentan, α-Methyl-α-benzyl-valerophenon, ω-Methyl-ω-propyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{19}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-propyl-acetophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in Benzol (DUMESNIL, *A. ch.* [9] 8, 85). — Viscose Flüssigkeit, die auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrt. Kp_{40}: 235° (geringe Zers.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natriumamid in siedendem Xylol α-Methyl-α-propyl-hydrozimtsäureamid und β-Benzyl-pentan.

4. ***α-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-β-benzyl-butan, γ-Benzyl-γ-benzoyl-pentan, α-Äthyl-α-benzyl-butyrophenon, ω.ω-Diäthyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{19}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Äthyl-ω-benzyl-acetophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Äthyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 1476). Aus ω.ω-Diäthyl-acetophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in Äther (H., B., *C. r.* 150, 1477). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 80—80,5°. Kp_{13}: 190—202°. — Bildet kein Oxim. Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol, Toluol oder Xylol α.α-Diäthyl-hydrozimtsäureamid und andere Produkte.

5. ***α-Oxo-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethyl-diphenylmethan, Dipseudocumylketon, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzophenon*** $C_{19}H_{22}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol und Phosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (WENZEL, *M.* 35, 988). — Nadeln. F: 103°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor Dipseudocumylmethan, mit Natriumamalgam in absol. Alkohol 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzhydrol. Liefert mit Ammoniumnitrat in Schwefelsäure 3.6.3'.6'-Tetranitro-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethyl-benzophenon.

Tetranitrodipseudocumylketon, 3.6.3'.6'-Tetranitro-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethyl-benzophenon $C_{19}H_{18}O_9N_4 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Ammoniumnitrat in Schwefelsäure auf Dipseudocumylketon (WENZEL, *M.* 35, 991). — Krystalle (aus Aceton). F: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Tetranitrodipseudocumylketoxim $C_{19}H_{19}O_9N_5 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *B.* Bei langsamem Eintragen von Dipseudocumylmethan in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,45) und konz. Schwefelsäure und darauf folgendem Erwärmen auf dem Wasserbad (WENZEL, *M.* 35, 978). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186° bis 187°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol.

6. ***α-Oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-diphenylmethan, Dimesitylketon, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzophenon*** $C_{19}H_{22}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$.

Tetranitrodimesitylketoxim $C_{19}H_{19}O_9N_5 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Dimesitylmethan mit Salpeterschwefelsäure (WENZEL, *M.* 35, 958). — Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 220° braun; F: 230°. Schwer löslich.

9. α-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-β-benzyl-pentan, γ-Benzyl-γ-benzoyl-hexan, α-Äthyl-α-benzyl-valerophenon, ω-Äthyl-ω-propyl-ω-benzyl-acetophenon $C_{20}H_{24}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Äthyl-ω-propyl-acetophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in Benzol (DUMESNIL, *C. r.* 153, 112; *A. ch.* [9] 8, 87). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52°. Kp_{30}: 223°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natriumamid in siedendem Xylol α-Äthyl-α-propyl-hydrozimtsäureamid und γ-Benzyl-hexan.

10. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{26}O$.

1. ***ε-Oxo-α.ι-diphenyl-nonan, Bis-[δ-phenyl-butyl]-keton, α.α'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-aceton*** $C_{21}H_{26}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrierung von Dicinnamalaceton in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkoh. Lösung (BORSCHE, *B.* 45, 52). — Erstarrt in Eis-Kochsalz-Mischung zu einer bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Krystallmasse. Kp_{12}: 258—260°. — Gibt ein bei 129—130° schmelzendes Phenylsemicarbazon.

2. *γ-Oxo-β.β.δ.δ-tetramethyl-α.ε-diphenyl-pentan, symm. Tetramethyl-dibenzyl-aceton* $C_{21}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrmalige aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Methyljodid auf α.α'-Dibenzyl-aceton anfangs in Äther, zum Schluß in Benzol (HALLER, *C. r.* **154**, 556; H., BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 405). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{10}: 203—208°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natriumamid in siedendem Xylol α.α-Dimethyl-hydrozimtsäureamid und Isobutylbenzol (H., *C. r.* **154**, 557; H., B., *A. ch.* [9] **1**, 29). Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid noch mit Phenylhydrazin.

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. 9-Oxo-fluoren, Diphenylenketon, Fluorenon $C_{13}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CO$ *(S. 465)*. Stellungsbezeichnung in den von Fluorenon abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus der Kaliumverbindung des 9-Isonitro-fluorens (Ergw. Bd. V, S. 302) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (NAMETKIN, POSDNJAKOWA, Ж. **45**, 1422; *C.* **1914** I, 757). Durch Einw. von Sauerstoff auf eine wäßr. Lösung von diphenylenessigsaurem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur (WISLICENUS, RUTHING, *B.* **46**, 2770). — *Darst.* Man erhitzt 20 g Fluoren, 100 g $Na_2Cr_2O_7$ und 130 g Eisessig $2^1/_2$—3 Stdn. zum Sieden, gießt in 300 cm³ Wasser, trocknet auf Ton und reinigt durch Vakuumdestillation; Ausbeute 18 g (J. SCHMIDT, WAGNER, *B.* **43**, 1797). Das bei der Darstellung von Fluorenon aus Diphensäure auftretende rote Nebenprodukt, das von KERP (*B.* **29**, 228) als Pseudodiphenylenketon, von STOBBE (*B.* **44**, 1481) als rote Modifikation des Fluorens angesehen wurde, ist mit Rubicen (Ergw. Bd. V, S. 385) verunreinigtes Fluorenon (PUMMERER, *B.* **45**, 295). — F: 84—86° (J. SCHMIDT, WAGNER, *B.* **43**, 1798), 84° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 133 Anm.; COHEN, *R.* **38**, 119), 83—84° (STOBBE, *B.* **44**, 1482). Absorptionsspektrum in Alkohol: STO., *B.* **44**, 1486; **48**, 442. Thermische Analyse des Systems mit 1.3.5-Trinitro-benzol s. S. 251. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 236. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief rotviolett (K. H. MEYER, *B.* **43**, 158) bezw. purpurrot (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908) und wird auf Zusatz von Wasser erst orangerot, dann farblos (M.), auf Zusatz von Salpetersäure rötlichgelb (R.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und 80%igem Alkohol Fluorenalkohol (COHEN, *R.* **38**, 119). Bei der Nitrierung von Fluorenon erhält man je nach den Reaktionsbedingungen 2-Nitro-fluorenon (SCHULTZ, *A.* **203**, 103), 2.7-Dinitro-fluorenon (SCHU.; GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 824; KERP, *B.* **29**, 232; J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3760; SCHM., RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 224) und ein Dinitro-fluorenon vom Schmelzpunkt 220° (G., SCHR.), 2.3.7-Trinitro-fluorenon (SCHM., B.; SCHM., R., H., *A.* **390**, 231) oder 2.3.6.7-Tetranitro-fluorenon (SCHM., R., H., *A.* **390**, 229). Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol bei Wasserbadtemperatur Fluorenonhydrazon (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 231; STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2207; CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 128), bei 150—160° im Einschlußrohr Fluorenonazin (C., KOF, *J. pr.* [2] **86**, 130); beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 200° entsteht Fluoren (ST., KU.). Liefert mit PCl_5 im offenen Gefäß beim Erhitzen auf dem Wasserbad oder bei plötzlichem Erwärmen auf 160° 9.9-Dichlor-fluoren (SMEDLEY, *Soc.* **87**, 1251; J. SCHMIDT, WAGNER, *B.* **43**, 1798), bei allmählichem Erwärmen auf 190° 9.9'-Dichlor-difluorenyl-(9.9') (SCH., W., *B.* **43**, 1800), im Einschlußrohr bei 180° 9.9'-Dichlor-difluorenyl-(9.9'), 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren und geringe Mengen 2.7-Dichlor-fluorenon (?) (SCH., W., *A.* **387**, 159). Gibt mit $SbCl_5$ in Gegenwart von etwas Jod Enneachlor-diphenyl-carbonsäure-(2) und wenig Perchlordiphenyl (ECKERT, STEINER, *B.* **47**, 2629; *M.* **36**, 184). Liefert mit Diphenylketen-Chinolin bei 150° 9-Diphenylmethylen-fluoren; Geschwindigkeit dieser Reaktion: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 133. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 151—151,5° (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 808), 151—152° (WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 761; W., RUSS, *B.* **43**, 2722), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 269° (SCHM., W., *B.* **43**, 1801).

Additionelle Verbindungen des Fluorenons. Verbindung mit Chlorwasserstoff. Orangerot (K. H. MEYER, *B.* **43**, 162). — $C_{13}H_8O + HBr + 3I$. Krystallinisch (GOMBERG, CONE, *A.* **376**, 233). — $C_{13}H_8O + HClO_4$. Orangegelbe Krystalle (aus CCl_4) (HOFMANN, METZLER, LECHER, *B.* **43**, 180). Wird durch Wasser in Fluorenon und $HClO_4$ gespalten. — Verbindung mit Schwefeldioxyd. Orangefarbene Nadeln (MEY., *B.* **43**, 163). Gibt bei gewöhnlicher Temperatur alles SO_2 ab. — $C_{13}H_8O + HNO_3$ *(S. 467)*. Orangerote Nadeln (MEY., *B.* **43**, 162; REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 237). F: 63—64° (R.). — $C_{13}H_8O + ZnCl_2$. Schwarzrote Nadeln (aus Eisessig). F: 333—334° (Zers.) (R., *A.* **388**, 190). Wird

durch Wasser oder Alkohol rasch, durch Äther, Chloroform, Benzol oder Eisessig langsamer in Fluorenon und $ZnCl_2$ gespalten. — $C_{13}H_8O + 2HgCl_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig) (MEY., *B.* **43**, 162). — $C_{13}H_8O + AlBr_3$. Dunkelrote, fast schwarze Krystalle (aus CS_2) (MEY., *B.* **43**, 163). — $2C_{13}H_8O + SnCl_4$. Braungelbe Krystalle (aus CS_2) (MEY., *B.* **43**, 163). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2C_{13}H_8O + C_6H_3O_6N_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 216). F: ca. 79° (aus dem Diagramm abgelesen). Bildet Eutektika mit Fluorenon und mit Trinitrobenzol. — Verbindungen mit α-Naphthol. $2C_{13}H_8O + C_{10}H_8O$. Orangefarbene Nadeln (aus Benzin). F: 66—67° (MEY., *B.* **43**, 163). Zerfällt beim Erwärmen der Benzin-Lösung in die Komponenten. — $C_{13}H_8O + C_{10}H_8O$. Rote Krystalle. F: 89° (MEY., *B.* **43**, 163). Zerfällt beim Erwärmen der Benzin-Lösung in die Komponenten. — Verbindung mit Trichloressigsäure. $C_{13}H_8O + C_2HO_2Cl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Benzin). F: 58° (MEY., *B.* **43**, 162). Zerfällt beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in die Komponenten.

9-Imino-fluoren, Fluorenonimid $C_{13}H_9N = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\!\!>\!C\!:\!NH$. *B.* Durch Reduktion von Fluorenonoxim mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (KLIEGL, *B.* **43**, 2494). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin oder aus Alkohol + Petroläther). F: 124°. Gibt mit Säuren tiefgefärbte Lösungen. Bildet ein gelbes und ein orangefarbenes Oxalat. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder schwachen Säuren in NH_3 und Fluorenon. — Chlorostannat. Rote Krystalle. — Pikrat $C_{13}H_9N + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2C_3H_6O$. Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°.

9-Acetimino-fluoren, Fluorenon-acetylimid $C_{15}H_{11}ON = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\!\!>\!C\!:\!N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Fluorenonimid mit Acetanhydrid (KLIEGL, *B.* **43**, 2496). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 104°.

9-Oximino-fluoren, 9-Isonitroso-fluoren, Fluorenonoxim $C_{13}H_9ON = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\!\!>\!C\!:\!N\cdot OH$ *(S. 467)*. Krystalle (aus Benzol). F: 194° (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** I, 741). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3236. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Fluorenon, Stickstoff, NO und NH_3 (ANG., AL.). Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure zunächst 9-Imino-fluoren (KLIEGL, *B.* **43**, 2494); bei weiterer Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man neben 9-Amino-fluoren und 9-Oxy-fluoren (J. SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* **370**, 13) hauptsächlich 10-Oxo-9-diphenylen-9.10-dihydro-phenanthren und etwas Bis-diphenylen-äthylen (K.; vgl. SCHM., ST.).

Fluorenonhydrazon $C_{13}H_{10}N_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\!\!>\!C\!:\!N\cdot NH_2$. *B.* Aus Fluorenon und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 231; STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2207; CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 128). — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (W., R.; C., KOF), 149—150° (ST., KU.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol (W., R.). — Liefert beim Erhitzen auf 200° unter vermindertem Druck (ST., KU.), bei der Oxydation mit Jod oder Chinon in Alkohol (W., R.) oder beim Erhitzen mit Fluorenon in absol. Alkohol auf 150° (C., KOF) Fluorenonazin. Gibt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol 9-Diazo-fluoren (S. 252) (ST., KU.; vgl. C., KOF); dieses entsteht auch beim Leiten von Luft durch eine Lösung von nicht ganz reinem Fluorenonhydrazon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (ST., GAULE, *B.* **49**, 1955; vgl. ST., MIESCHER, *Helv.* **2**, 578 Anm.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in absol. Alkohol Di-fluorenyl-(9)-amin (C., KOF).

Fluorenon-benzalhydrazon $C_{20}H_{14}N_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\!\!>\!C\!:\!N\cdot N\!:\!CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Fluorenonhydrazon und Benzaldehyd (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2207; CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 129). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 91—94° (C., KOF), 82—84° (ST., KU.). Löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther (C., KOF).

Fluorenonazin $C_{26}H_{16}N_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\!\!>\!C\!:\!N\cdot N\!:\!C\!<\!{C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Aus Fluorenon und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 150—160° (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 130). Aus Fluorenonhydrazon durch Erhitzen auf 200° unter 18 mm Druck (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2207), durch Oxydation mit Jod oder Chinon in Alkohol (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 231) oder durch Erhitzen mit Fluorenon und absol. Alkohol auf 150° (C., KOF). — Dunkelrote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz (aus Xylol). F: 259° (W., R.; ST., KU.), 265° (C., KOF). In kleinen

Mengen unverändert destillierbar (W., R.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (W., R.); unlöslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform (C., Kor). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nach W., R. (*A.* 381, 232) 9-Amino-fluoren, nach C., Kor (*J. pr.* [2] 86, 131) 9-Acetamino-fluoren. Über Reduktion mit Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam vgl. C., Kor, *J. pr.* [2] 86, 132. Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 200° Fluoren (St., Ku.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot (W., R.).

Fluorenonhydrazon - N - carbonsäureäthylester $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C\!:\!N\!\cdot\!NH\!\cdot\!CO_2\!\cdot\!C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur auf Hydrazifluoren-N.N'-dicarbonsäurediäthylester $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{N\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 3487) in Alkohol + Äther (Staudinger, Gaule, *B.* 49, 1966) oder auf Fluorenonhydrazon-N.N-dicarbonsäurediäthylester (s. u.) in Alkohol (St., G.). — Grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°. — Gibt beim Kochen mit 0,5n-Salzsäure Fluorenon und Hydrazinoameisensäureäthylester. Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 100° unter Luftausschluß Fluoren. — $NaC_{16}H_{13}O_2N_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr hygroskopisch. Färbt sich bei 100° rot.

Fluorenonhydrazon - N.N - dicarbonsäurediäthylester $C_{19}H_{18}O_4N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C\!:\!N\!\cdot\!N(CO_2\!\cdot\!C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrazifluoren-N.N'-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3487) auf 150—180° (Staudinger, Gaule, *B.* 49, 1966). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 116—117°. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther Iminodicarbonsäurediäthylester und eine aluminiumhaltige Verbindung. Gibt beim Kochen mit 0,5n-Salzsäure Fluorenon und Hydrazinoameisensäureäthylester. Bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Fluorenonhydrazon-N-carbonsäureäthylester.

„Triäthylphosphin-fluorenonazin" $C_{19}H_{23}N_2P$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C\!:\!N\!\cdot\!N\!:\!P(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Diazofluoren und Triäthylphosphin in kaltem Benzol in Stickstoff-Atmosphäre (Staudinger, J. Meyer, *Helv.* 2, 624). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 160°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangeroter, in CS_2 mit dunkelblauvioletter Farbe; die Lösung in verd. Schwefelsäure ist farblos. — Ist 2—3 Wochen haltbar. Läßt sich aus reinem Chloroform oder reinem Benzol unverändert umkrystallisieren; geht beim Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Chloroform oder aus nicht getrocknetem Benzol in eine Verbindung $C_{26}H_{16}N_4$ oder $C_{26}H_{18}N_4$ (s. u.) über. Gibt beim Erhitzen auf 200—210° im Vakuum Fluorenonazin und Triäthylphosphin. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Liefert beim Kochen mit Alkohol Fluorenonhydrazon und Triäthylphosphinoxyd. Gibt mit Methyljodid die Verbindung $C_{20}H_{26}N_2IP$ (s. u.). — $C_{19}H_{23}N_2P + 2HCl$. Gelbe Krystalle. Unbeständig. Löslich in Alkohol unter Zersetzung.

Verbindung $C_{26}H_{16}N_4$ oder $C_{26}H_{18}N_4$. *B.* Beim Lösen von „Triäthylphosphin-fluorenonazin" in alkoholhaltigem Chloroform oder in nicht getrocknetem Benzol (St., M., *Helv.* 2, 627). — Orangefarbene Nadeln. F: ca. 325°. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure unverändert löslich. — Entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak.

Verbindung $C_{20}H_{26}N_2IP = C_{19}H_{23}N_2P + CH_3I$. *B.* Aus „Triäthylphosphin-fluorenonazin" und Methyljodid (St., M., *Helv.* 2, 625). — Gelbliches Krystallpulver. F: 109—113°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

9 - Diazo - fluoren, Diphenylen - diazomethan $C_{13}H_8N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C\!:\!N\!:\!N$. *B.* Aus Fluorenonhydrazon durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol (Staudinger, Kupfer, *B.* 44, 2207). Beim Schütteln einer Lösung von nicht ganz reinem Fluorenonhydrazon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung mit Luft (St., Gaule, *B.* 49, 1955; St., Miescher, *Helv.* 2, 578 Anm.). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 94—95° (St., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (St., K.). — Zersetzt sich bei 159—160° (St., K.). Geht beim Erhitzen mit Benzol oder Äther auf 130—140° in einem mit CO_2 gefüllten Rohr in Difluorenyliden über (St., K.); Difluorenyliden entsteht auch bei der Einw. von Jod in Alkohol, von HBr in siedendem Xylol und beim Kochen mit alkoh. Schwefelammoniumlösung (St., K.) und tritt bei zahlreichen anderen Umsetzungen als Nebenprodukt auf (vgl. St., G., *B.* 49, 1956). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol Fluoren (St., K.). Liefert mit Brom in CS_2 9.9-Dibrom-fluoren (St., G., *B.* 49, 1956). Gibt mit Chlorwasserstoff in absol. Äther 9-Chlor-fluoren, mit etwas konz. Salzsäure in verd. Alkohol 9-Oxy-

fluoren (St., G., *B.* **49**, 1956). Durch Einw. von Sulfurylchlorid in absol. Äther entsteht 9.9-Dichlor-fluoren (St., G., *B.* **49**, 1960). Liefert mit NO_2 in Benzol 9.9-Dinitro-fluoren (Wieland, Reisenegger, *A.* **401**, 247). Gibt mit Nitrosobenzol in Benzol + Petroläther Fluorenonoxim-N-phenyläther (Syst. No. 1604) (St., Mie., *Helv.* **2**, 578). Liefert mit Diphenylketen in Benzol die Verbindung $\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2$ (?) (C und C über N═N verbunden) (Syst. No. 3581) (St., G., *B.* **49**, 1959). Gibt mit Eisessig bei Zimmertemperatur 9-Acetoxy-fluoren, mit überschüssiger Benzoesäure bei längerem Erwärmen bis auf 80° 9-Benzoyloxy-fluoren (St., G., *B.* **49**, 1956); Geschwindigkeit der Reaktion mit Essigsäure, Chloressigsäure, Di- und Trichloressigsäure in Cumol bei 0°: St., G., *B.* **49**, 1910, 1953. Lagert sich an Zimtsäureäthylester unter Bildung von 2-Phenyl-3-diphenylen-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester, an Fumarsäurediäthylester unter Bildung von 3-Diphenylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester an (St., G., *B.* **49**, 1957, 1958). Gibt mit Oxalylchlorid bei 0° 9.9'-Dichlor-difluorenyl-(9.9')-diketon (St., G., *B.* **49**, 1959). Liefert mit Phosgen in Petroläther Diphenylenchloressigsäurechlorid (St., G., *B.* **49**, 1959). Gibt mit Anilin auf dem Wasserbad 9-Anilino-fluoren (St., G., *B.* **49**, 1956). Gibt mit Azodicarbonsäurediäthylester in Äther Hydrazifluoren-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3487) (St., G., *B.* **49**, 1965). Gibt mit Triäthylphosphin in Benzol „Triäthylphosphin-fluorenonazin" (S. 252); analoge Reaktionsprodukte (s. Syst. No. 2272) entstehen bei der Einw. von Diäthylphenylphosphin und von Triphenylphosphin (St., J. Meyer, *Helv.* **2**, 624).

2.7-Dichlor-fluorenon $C_{13}H_6OCl_2 = \frac{C_6H_3Cl}{C_6H_3Cl}>CO$. Ist im *Hptw.* *(S. 468)* als x.x-Dichlor-fluorenon vom Schmelzpunkt 188—189° beschrieben. — *B.* Beim Kochen von 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren mit Wasser (J. Schmidt, Wagner, *A.* **387**, 161). — Gelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 189° (Sch., W.). — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 186° bis 187° (Sch., W.; vgl. Goldschmiedt, Schranzhofer, *M.* **16**, 811).

Oxim $C_{13}H_7ONCl_2 = \frac{C_6H_3Cl}{C_6H_3Cl}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem verd. Alkohol (J. Schmidt, Wagner, *A.* **387**, 162). — Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 243°.

Semicarbazon $C_{14}H_9ON_3Cl_2 = \frac{C_6H_3Cl}{C_6H_3Cl}>C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem verdünntem Alkohol (J. Schmidt, Wagner, *A.* **387**, 163). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 345°.

x.x-Dichlor-fluorenon vom Schmelzpunkt 188—189° $C_{13}H_6OCl_2$ *(S. 468)*. Ist als 2.7-Dichlor-fluorenon (s. o.) erkannt worden (J. Schmidt, Wagner, *A.* **387**, 161).

1-Brom-fluorenon $C_{13}H_7OBr = \frac{C_6H_3Br}{C_6H_4}>CO$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 2.6-Dibrom-benzophenon (Montagne, van Charante, *R.* **32**, 167). — Krystalle (aus Petroläther). F: 135°. Kp: ca. 395° (Zers.).

3-Brom-fluorenon $C_{13}H_7OBr = \frac{C_6H_3Br}{C_6H_4}>CO$. *B.* Neben 1.3-Dibrom-fluorenon bei mehrtägigem Kochen von 2.4-Dibrom-benzophenon (Montagne, van Charante, *R.* **32**, 172). Neben 3.x-Dibrom-fluorenon bei mehrtägigem Kochen von 2.4'-Dibrom-benzophenon (M., van Ch., *R.* **32**, 168). — Existiert in zwei Formen; durch Krystallisation aus Benzol erhält man entweder eine der beiden Formen oder beide Formen nebeneinander. Die beiden Formen lassen sich durch Krystallisation aus Benzol beliebig ineinander umwandeln. Die niedrigerschmelzende Form bildet dicke Krystalle. F: 162,5° unter Übergang in die höherschmelzende Form. Die höherschmelzende Form bildet Nadeln und Tafeln. F: 165,5°.

1.3-Dibrom-fluorenon $C_{13}H_6OBr_2 = \frac{C_6H_2Br_2}{C_6H_4}>CO$ *(S. 468)*. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 2.4-Dibrom-benzophenon, neben 3-Brom-fluorenon (Montagne, van Charante, *R.* **32**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°.

2.7-Dibrom-fluorenon $C_{13}H_6OBr_2 = \frac{C_6H_3Br}{C_6H_3Br}>CO$ *(S. 468)*. Liefert mit PCl_5 bei 210—220° 9.9-Dichlor-2.7-dibrom-fluoren (J. Schmidt, Wagner, *A.* **387**, 156). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 274°.

3.x-Dibrom-fluorenon $C_{13}H_6OBr_2$. *B.* Neben 3-Brom-fluorenon bei mehrtägigem Kochen von 2.4'-Dibrom-benzophenon (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **32**, 172). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 215,5—216°.

2-Nitro-fluorenon $C_{13}H_7O_3N = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 469).* Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb (REDDELIEN, *B.* **45**, 2905).

2.7-Dinitro-fluorenon $C_{13}H_6O_5N_2 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_3 \\ O_2N\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 470).* *Darst.* Man kocht 5 g Fluorenon 2 Stdn. mit 150 cm³ roter rauchender Salpetersäure (D: 1,525) (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 224). — Gibt mit PCl_5 bei 170—180° 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren (SCH., WAGNER, *A.* **387**, 160).

2.3.7-Trinitro-fluorenon $C_{13}H_5O_7N_3 = \begin{matrix} (O_2N)_2C_6H_2 \\ O_2N\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 471).* *B.* Beim Kochen von Fluorenon mit gelber rauchender Salpetersäure (D: 1,498) (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 231). — Das p-Nitro-phenylhydrazon zersetzt sich bei 170—185° (SCH., R., H., *A.* **390**, 233).

2.3.6.7-Tetranitro-fluorenon $C_{13}H_4O_9N_4 = \begin{matrix} (O_2N)_2C_6H_2 \\ (O_2N)_2C_6H_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenon mit gleichen Teilen roter rauchender Salpetersäure (D: 1,525) und konz. Schwefelsäure (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 229). Entsteht analog aus 2.3.7-Trinitro-fluorenon (SCH., R., H., *A.* **390**, 232). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol); bernsteingelbe Platten mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), die das Krystall-Lösungsmittel bei 120° abgeben. F: 248° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 25 Tln. Eisessig. – Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 9-Oxy-2.3.6.7-tetraamino-fluoren (SCH., R., H., *A.* **390**, 233).

Oxim $C_{13}H_5O_9N_5 = (O_2N)_4C_{13}H_4{:}N\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 249° (SCH., R., H., *A.* **390**, 232).

Acetylderivat des Oxims $C_{15}H_7O_{10}N_5 = (O_2N)_4C_{13}H_4{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle. F: 223° (SCH., R., H., *A.* **390**, 232).

Semicarbazon $C_{14}H_7O_9N_7 = (O_2N)_4C_{13}H_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 271° (Zers.) (SCH., R., H., *A.* **390**, 233).

2. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***β-Oxo-α.α-diphenyl-äthylen, Diphenylketen*** $C_{14}H_{10}O = (C_6H_5)_2C{:}CO$ *(S. 471).* *B.* Aus Diphenylessigsäurechlorid durch Einw. von Tripropylamin in kaltem Äther (STAUDINGER, *B.* **44**, 1620). Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Diphenylessigsäurechlorid unter gewöhnlichem Druck (ST., *B.* **44**, 1621). Bei der Umsetzung von Phenylbenzoyldiazomethan mit Phosgen auf dem Wasserbad (ST., *B.* **49**, 1972). — *Darst.* (Durch Erwärmen .... (SCHROETER, *B.* **42**, 2346); D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1309). Man behandelt Benzilmonohydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol, läßt die so erhaltene benzolische Lösung von Phenylbenzoyldiazomethan im CO_2-Strom in ein auf 100° erhitztes Gefäß einlaufen und destilliert im Vakuum; Ausbeute 64%, auf Benzilmonohydrazon berechnet (ST., *B.* **44**, 1622). — Färbt sich beim Erwärmen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr stark orangerot (WIELAND, MÜLLER, *A.* **401**, 243). $D_4^{14,1}$: 1,1107; $n_\alpha^{14,1}$: 1,6070; $n_D^{14,1}$: 1,615 (v. AUWERS, *B.* **51**, 1127).

Diphenylketen gibt beim Überleiten über eine auf 600—700° erhitzte Silberspirale unter vermindertem Druck CO und Fluoren (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **46**, 1439, 1440). Polymerisiert sich beim Erhitzen der Chinolinverbindung mit Benzol auf 170° zu 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutandion-(2.4) und einem Polymeren vom Schmelzpunkt 176° bezw. 173° (ST., *B.* **44**, 530; vgl. ST., KON, *A.* **384**, 83). Ein Polymeres vom Schmelzpunkt 188° entsteht aus

$$\text{I. } \begin{matrix} (C_6H_5)_2C\text{—}CO \\ |\qquad\quad | \\ O\text{—}N\cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad\qquad \text{II. } \begin{matrix} (C_6H_5)_2C\text{—}CO \\ |\qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2C\text{—}N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Diphenylketen durch Einw. von Acetophenon bei 120° (ST., K., *A.* **384**, 109) und von Phosphortrichlorid, Benzoylchlorid und Chlorameisensäureäthylester bei 100° (ST., GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 45, 47). Diphenylketen gibt mit Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Diphenylchloressigsäurechlorid (ST., G., SCH., *B.* **47**, 47). Anlagerung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Diphenylacetylchlorid erfolgt bei der Einw. von Acetylchlorid, Succinylchlorid, Oxanilsäurechlorid und Carbanilsäurechlorid (ST., G., SCH., *B.* **47**, 45, 46, 47). Diphenylketen gibt mit 1 Mol Nitrosobenzol die Verbindung I (Syst. No. 4282), bei der Umsetzung mit ½ Mol Nitrosobenzol außerdem die Verbindung II (Syst. No. 3195) (ST., JELAGIN, *B.* **44**, 371, 373). Beim Erhitzen mit Nitroverbindungen

(m-Nitro-benzophenon, Trinitrobenzol) wird CO_2 entwickelt (ST., K., *A.* **384**, 98). Diphenylketen reagiert nicht mit Triphenylmethyl (WIELAND, MÜLLER, *A.* **401**, 243). Diphenylketen gibt beim Erhitzen der Chinolinverbindung mit Polyoxymethylen und Benzol auf 130° *a.a.γ.γ*-Tetraphenyl-*a*-butylen, eine bei 273—275° (Zers.) schmelzende Verbindung, 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutandion-(2.4) und andere Produkte (ST., KON, *A.* **384**, 83). Reaktion mit Acetaldehyd: ST., K., *A.* **384**, 85. Diphenylketen (bezw. Diphenylketen-Chinolin) reagiert bei 130° mit verschiedenen Oxoverbindungen R·CO·R' unter Bildung von Verbindungen $(C_6H_5)_2C$:CR·R' und CO_2-Entwicklung, z. B. mit Chloral, Benzaldehyd, 4-Methoxy-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd, Benzophenon, 4-Methyl-benzophenon, 4.4'-Dimethoxy-benzophenon, 4-Dimethylamino-benzophenon, 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Fluorenon, 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzalaceton, 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) und *γ*-Pyron (ST., K., *A.* **384**, 87); vgl. a. *Hptw.*, *S. 472.* Reaktion mit Acetophenon s. S. 254. Gibt mit Benzalacetophenon *a.a.β.δ*-Tetraphenyl-*a.γ*-butadien und 6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-5.6-dihydro-*γ*-pyran (Syst. No. 2473) (ST., K., *A.* **384**, 51; ST., ENDLE, *A.* **401**, 271; vgl. ST., *B.* **42**, 4259); reagiert entsprechend mit [4-Methoxy-benzal]-acetophenon (ST., E., *A.* **401**, 278). {Gibt mit 1 Mol.-Gew. bezw. mit überschüssigem Chinon .... (STAU., *B.* **41**, 1356}; ST., BEREZA, *A.* **380**, 258); analoge Umsetzungen erfolgen ferner mit Toluchinon, Chlorchinon, 2.4- und 2.6-Dichlor-chinon, 2.6-Dibrom-chinon und Trichlorchinon (ST., B., *A.* **380**, 259, 275), aber nicht mit Chloranil (ST., B., *A.* **380**, 262 Anm. 2). Geschwindigkeit der CO_2-Entwicklung bei der Einw. von Diphenylketen bezw. Diphenylketen-Chinolin auf carbonylhaltige Verbindungen bei 131°: ST., K., *A.* **384**, 83—134; vgl. a. ST., E., *A.* **401**, 257. Reaktion mit der Kaliumverbindung des Phenyl-diphenylylketons: SCHLENK, THAL, *B.* **46**, 2852. Diphenylketen liefert mit Diphenyldiazomethan die Verbindung $(C_6H_5)_2C\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2$ mit N═N an den beiden C (?) (Syst. No. 3580) (ST., ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1939); reagiert analog mit Diphenylendiazomethan (ST., GAULE, *B.* **49**, 1959). Gibt mit Dimethylmalonsäure in Äther Dimethylmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid $(CH_3)_2C[CO\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2]_2$ und reagiert analog mit Diäthylmalonsäure, Dichlormalonsäure, Äthylchlormalonsäure, Isopropylidenmalonsäure und Benzalmalonsäure, während man bei der Einw. von Malonsäure und Äthylmalonsäure auf Diphenylketen Diphenylessigsäureanhydrid erhält (ST., ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3544). Diphenylketen gibt mit Äthoxalylchlorid Diphenylmalonsäure-äthylester-chlorid, mit Oxalylchlorid oder Phosgen Diphenylmalonylchlorid, mit Oxalylbromid Diphenylmalonylbromid (ST., GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 43). Einw. von Säurechloriden s. a. S. 254. Diphenylketen-Chinolin gibt mit Benzoylcyanid bei 150° *a.β.β*-Triphenyl-acrylsäurenitril (ST., K., *A.* **384**, 116). Reaktion mit verschiedenen Nitrilen: GONZÁLEZ, *C.* **1919** III, 784. Diphenylketen liefert mit Phenylisocyanat bei 220° Diphenylmalonsäure-phenylimid (Syst. No. 3225) (ST., GÖ., SCHÖ., *B.* **47**, 46). Gibt mit $^1/_2$ Mol p-Nitrosodimethylanilin das *β*-Lactam der *a.a.β.β*-Tetraphenyl-*β*-[p-dimethylamino-anilino]-propionsäure (Syst. No. 3195) (ST., JELAGIN, *B.* **44**, 369); Reaktion mit 1 Mol p-Nitroso-dimethylanilin: ST., J., *B.* **44**, 370. Liefert mit 1 Mol Dimethylanilinoxyd Dimethylanilin und eine amorphe Masse (Diphenylketenoxyd?), die beim Kochen mit Eisessig in Benzilsäure übergeht; mit 2 Mol Dimethylanilinoxyd entstehen Dimethylanilin, Benzophenon und Diphenylessigsäure (ST., J. MEYER, *Helv.* **2**, 611). Umsetzung von Diphenylketen mit Benzophenonoxim-N-phenyläther (Syst. No. 1604) und ähnlichen Verbindungen: ST., MIESCHER, *Helv.* **2**, 571. Diphenylketen gibt mit Triäthylphosphin in Äther die Verbindung $C_{20}H_{25}OP$ (s. u.) (ST., J. MEY., *Helv.* **2**, 616). Das aus Diphenylketen und Chinolin entstehende „Diphenylketen-Chinolin" (ST., *B.* **40**, 1145; *A.* **356**, 105) hat die nebenstehende Konstitution (ST., KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 10)[1]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:CH\\ N\!<\!\begin{array}{l}CH\cdot C(C_6H_5)_2\\ CO\cdot C(C_6H_5)_2\end{array}\!>\!CO\end{array}\right.$$

Polymere Diphenylketene s. S. 254.

Verbindung $C_{19}H_{16}O$ *(S. 472).* Ist als 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(2 oder 3)-on-(7) (S. 286) erkannt worden (STAUDINGER, *B.* **44**, 524; ST., SUTER, *B.* **53**, 1095, 1102; vgl. indessen DIELS, ALDER, *A.* **478**, 142).

Verbindung $C_{20}H_{25}OP = (C_2H_5)_3P\left\langle\begin{array}{l}O\\ C:C(C_6H_5)_2\end{array}\right.$. *B.* Aus Diphenylketen und Triäthylphosphin in Äther (STAUDINGER, J. MEYER, *Helv.* **2**, 616). — Gelbliche, sehr hygroskopische Krystallmasse. Unlöslich in Äther und Petroläther. Unter absol. Äther beständig; zersetzt sich an der Luft rasch. Wird durch Erhitzen auf 100° oder durch Auflösen in Benzol in Triäthylphosphin und Diphenylketen gespalten. Gibt mit Wasser Triäthylphosphin und Diphenylessigsäure.

---

[1]) „Diphenylketen-Chinolin" zerfällt sehr leicht in Diphenylketen und Chinolin; seine Reaktionen sind deshalb mit denen des Diphenylketens zusammen abgehandelt worden.

Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-vinyl]-diimid $C_{28}H_{20}N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C:CCl\cdot N:N\cdot CCl:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer benzolischen Lösung von Bis-[α.β-dichlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin (Syst. No. 952) mit Quecksilber (STOLLÉ, LAUX, *B.* **44**, 1130). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 236°. Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Äther. — Gibt mit Chlor wieder Bis-[α.β-dichlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin, mit Brom die entsprechende Bromverbindung. Gibt mit Chlorwasserstoff ein bei 145° (unter Rotfärbung) schmelzendes Anlagerungsprodukt.

2. ***9-Oxo-9.10-dihydro-anthracen, Anthron*** bezw. ***9-Oxy-anthracen, Anthranol*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_4$ *(S. 473).*

Die stabile, in der Literatur bisher als Anthranol bezeichnete Verbindung ist die Oxo-Form; sie ist daher als Anthron zu bezeichnen (K. H. MEYER, *A.* **379**, 39). Sie läßt sich durch Auflösen in siedender verdünnter Natronlauge, Abkühlen und Ansäuern in die Oxy-Form (das wahre Anthranol) überführen (M., *A.* **379**, 56). Anthranol geht beim Aufbewahren in Anthron über; Anthron lagert sich im Schmelzfluß und in Lösung teilweise in Anthranol um. In Lösung liegt das Gleichgewicht zwischen Anthron und Anthranol überwiegend auf der Seite des Anthrons; das Gleichgewicht stellt sich am schnellsten in Aceton und Äther, am langsamsten in Benzol und Benzin ein (M., *A.* **379**, 41, 57); der Anthranol-Gehalt der Gleichgewichts-Lösungen bei Zimmertemperatur beträgt nach der Bromtitration (unter Verwendung der Fluorescenz des Anthranols als Indicator) in Alkohol und Methanol ca. 10—14%, in Eisessig ca. 1,3% (M., SANDER, *A.* **396**, 141; vgl. M., LENHARDT, *A.* **398**, 73). Die Umlagerung in alkoh. Lösung wird durch konz. Salzsäure oder Natriumacetat beschleunigt; sehr rasch isomerisiert Pyridin (M., S., *A.* **396**, 140).

a) ***Oxo-Form, Anthron*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_4$. Ist im Artikel des *Hptw.* als Anthranol bezeichnet worden. — *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit Eisen und Ferrochlorid-Lösung auf 200° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 249124; *C.* **1912** II, 396; *Frdl.* **10**, 575). Durch Reduktion von Dihydrodianthron (Syst. No. 690) mit Zinn und Salzsäure in Eisessig bei Gegenwart von Platinchlorid (ECKERT, HOFMANN, *M.* **36**, 502; vgl. BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 384). — *Darst.* Zu 105 g Anthrachinon und 100 g granuliertem Zinn in 750 cm³ siedendem Eisessig fügt man im Lauf von 2 Stdn. 250 cm³ Salzsäure (D: 1,19) in Anteilen von 10 cm³; ist noch nicht alles Anthrachinon gelöst, so setzt man noch etwas Zinn und Salzsäure zu; man filtriert heiß und versetzt mit 100 cm³ Wasser; beim Abkühlen scheidet sich bei ca. 10° das Anthron aus. Ausbeute 82% der Theorie (K. H. MEYER, *A.* **379**, 55; Organic Syntheses **8** [New York 1928], S. 8). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 154—155° (M.). Unlöslich in kaltem wäßrigem Alkali; löst sich in siedender verd. Natronlauge und geht dabei in Anthranol über (M., *A.* **379**, 56). {Die alkoh. Lösung fluoresciert bläulich (LIE., T.)}; reines Anthron fluoresciert in den meisten Lösungsmitteln nicht; das Auftreten einer Fluorescenz wird durch teilweisen Übergang in Anthranol verursacht (M., *A.* **379**, 57). Fluorescenzspektrum von Lösungen in Alkohol und Äther: DICKSON, *C.* **1912** I, 27.

b) ***Oxy-Form, Anthranol*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_4$. *B.* Man löst Anthron in siedender 5—10%iger Natronlauge, kühlt auf —5° ab und gießt in stark gekühlte 5%ige Schwefelsäure (K. H. MEYER, *A.* **379**, 56). — Gelbrote Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 120° erhitztes Bad; sintert bei langsamem Erhitzen bei 120° und ist erst bei 152° völlig geschmolzen. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz; geht in den Lösungen größtenteils in Anthron über (s. o). Löslich in kaltem wäßrigem Alkali; die alkal. Lösungen sind in der Kälte hellgrünlichgelb, in der Hitze orangegelb.

Chemisches Verhalten von Anthron und Anthranol. Anthron reagiert in kaltem Alkohol, in dem sich das Gleichgewicht mit Anthranol nur langsam einstellt, nicht mit Brom, Jod, Ferrichlorid oder Isoamylnitrit (K. H. MEYER, *A.* **379**, 58); in kaltem CS_2, in dem die Umlagerung rascher erfolgt, erhält man bei der Einw. von 1 Mol Brom 10-Brom-anthron-(9) (GOLDMANN, *B.* **20**, 2437; M., *A.* **379**, 58, 62), bei der Einw. von 2 Mol Brom 10.10-Dibrom-anthron-(9) (G., *B.* **20**, 2436). Anthranol reagiert in kaltem Alkohol sofort mit Brom oder Jod und wird durch Ferrichlorid in Alkohol, Kaliumferricyanid in wäßr. Alkali oder Isoamylnitrit in Benzol zu 10.10'-Dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') oxydiert (M., *A.* **379**, 58). Anthron gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 60° 10-Nitro-anthron-(9) (M., SANDER, *A.* **396**, 150). Anthron gibt mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin in Methanol 10-Oxo-9-[α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-9.10-dihydro-anthracen; reagiert analog mit Benzalmalonsäuredimethylester und mit Benzalacetessigester (MEERWEIN, *J. pr.*

[2] **97**, 285, 287). Über Küpenfarbstoffe, die aus Anthron durch Kondensation mit Chinon oder Chloranil oder durch Kondensation mit Chinon und nachfolgende Halogenierung entstehen, vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 251020, 267417; *C.* **1912** II, 1320; **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 712, 713. In alkoh. Lösung reagiert Anthranol sofort, Anthron erst auf Zusatz von Natriumacetat mit p-Nitroso-dimethylanilin unter Bildung von Anthrachinon-mono-[4-dimethylamino-anil] (M., *A.* **379**, 59; vgl. KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 525) und mit p-Nitrobenzoldiazohydrat unter Bildung von Anthrachinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] (M.; vgl. K., S., *B.* **40**, 524).

Acetat des 9-Oxy-anthracens, Anthranylacetat $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C\begin{Bmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{Bmatrix}CH$ s. Ergw. Bd. VI, S. 339.

9-Imino-9.10-dihydro-anthracen, Anthronimid bezw. **9-Amino-anthracen, Anthramin, Mesoanthramin** $C_{14}H_{11}N = C_6H_4{<}{C(:NH) \atop CH_2}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\begin{Bmatrix} C(NH_2) \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_4$ *(S. 474)*. Liefert mit Brom in Alkohol oder mit Amylnitrit und alkoh. Schwefelsäure 10.10'-Diimino-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (Syst. No. 690) (K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *B.* **46**, 31; vgl. KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 529). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). F: 215,5° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1353).

1-Chlor-anthron-(9) bezw. **1-Chlor-anthranol-(9)** $C_{14}H_9OCl = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3Cl$ bezw. $C_6H_4\begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_3Cl$. *B.* Durch Reduktion von 1-Chlor-anthrachinon mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 847; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2553). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 118° (B., M.). — Gibt bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in siedender Essigsäure 4.4'-Dichlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (E., T.; B., M.).

3-Chlor-anthron-(9) bezw. **3-Chlor-anthranol-(9)** $C_{14}H_9OCl = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3Cl$ bezw. $C_6H_4\begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_3Cl$. Zur Konstitution vgl. BARNETT, WILTSHIRE, *Soc.* **1928**, 1823. — *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-anthrachinon mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 862; B., MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2554). — Fast farblose Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 156° (B., M.). — Liefert bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung 2.2'-Dichlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (E., T.; B., M.).

1.4-Dichlor-anthron-(9) bezw. **1.4-Dichlor-anthranol-(9)** $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_2Cl_2$ bezw. $C_6H_4\begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_2Cl_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit Aluminiumpulver in konz. Schwefelsäure (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 850; BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 1971). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 148° (B., W.). — Gibt bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung 1.4.1'.4'-Tetrachlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (E., T.).

1.5-Dichlor-anthron-(9) bezw. **1.5-Dichlor-anthranol-(9)** $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_3Cl{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3Cl$ bezw. $C_6H_3Cl\begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_3Cl$ *(S. 475)*. *B.* {Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon .... (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218}; ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 13; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2555). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192° (B., M.). — Gibt bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung 1.5.1'.5'-Tetrachlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (E., TOMASCHEK, *M.* **39**, 852; B., M.).

1.8-Dichlor-anthron-(9) bezw. **1.8-Dichlor-anthranol-(9)** $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_3Cl{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3Cl$ bezw. $C_6H_3Cl\begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_3Cl$. *B.* Durch Reduktion von 1.8-Dichlor-anthrachinon mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 854; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2556). — Farblose Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 167° (B., M.). — Gibt bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung 4.5.4'.5'-Tetrachlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (E., T.; B., M.).

10.10-Dichlor-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 10.10-Dichlor-anthron-(9) $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CCl_2}{>}C_6H_4$ *(S. 475)*.

S. 475, Textzeile 5 v. u. statt „ms.ms-Dimethoxy-anthron" lies „der Dimethyläther des ms.ms-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthrons".

10-Brom-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 10-Brom-anthron-(9) $C_{14}H_9OBr = C_6H_4<\frac{CO}{CHBr}>C_6H_4$ *(S. 475).* Zur Konstitution vgl. K. H. MEYER, *A.* **379**, 44. — *B.* Zur Bildung aus Anthron und Brom in CS_2 (GOLDMANN, *B.* **20**, 2437) vgl. M., *A.* **379**, 62. — Gelbliche Nadeln (aus Toluol). F: 148° (M.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver in Xylol 10.10'-Dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (M., *A.* **379**, 63). Liefert beim Kochen mit verd. Aceton Oxanthron (Syst. No. 753), mit Methanol dessen Methyläther, mit Eisessig und Kaliumacetat dessen Acetat (M., *A.* **379**, 63, 66, 68). Liefert mit Ammoniak in Benzol 9-Brom-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (M., SANDER, *A.* **396**, 143). Gibt in Benzol mit Anilin 10-Anilino-anthron-(9) (Syst. No. 1873); reagiert analog mit β-Naphthylamin (M., S., *A.* **396**, 146, 149).

10.10-Dibrom-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 10.10-Dibrom-anthron-(9) $C_{14}H_8OBr_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CBr_2}>C_6H_4$ *(S. 476).* Liefert beim Erwärmen mit Methanol und etwas Soda Anthrachinondimethylacetal, bei der Umsetzung mit Hydroxylamin in Alkohol Anthrachinon-monoxim (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 165, 180).

10-Nitro-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 10-Nitro-anthron-(9) bezw. 10-Nitro-9-oxy-anthracen, 10-Nitro-anthranol-(9) $C_{14}H_9O_3N = OC<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot NO_2$.

a) Oxo-Form, 10-Nitro-anthron-(9) $C_{14}H_9O_3N = OC<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot NO_2$ *(S. 476). Darst.* Aus Anthron und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei 60° (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 150; Organic Syntheses **8** [New York 1928], S. 78). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 136—137° (MEY., S.), 140° (korr.) (O. S. **8**, S. 78). — Die Lösung in Alkohol ist farblos und wird bei längerem Kochen, namentlich bei Gegenwart von etwas Salzsäure infolge Bildung geringer Mengen 10-Nitro-anthranol-(9) gelb (MEY., S.). Die Lösungen in Alkalien und in Pyridin sind rot und enthalten überwiegend Salze des 10-Nitro-anthranols-(9) (MEY., S.; vgl. MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 154, 178; HANTZSCH, KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 1217). Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge, Salpeter, Kalk und $NaHSO_3$ auf 200° Alizarin (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 292247; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **12**, 432).

b) Oxy-Form, 10-Nitro-anthranol-(9) $C_{14}H_9O_3N = HO\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot NO_2$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 476)* als rote Form, aci-Nitroanthron, Isonitroanthron bezeichneten Verbindung zu (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 137). — *B.* Aus 10-Nitro-anthron-(9) durch Auflösen in heißen Alkalien oder in Pyridin und Fällen mit Säuren (M., S., *A.* **396**, 150, 151). — Die verd. Lösung in Alkohol ist gelb, die Lösung in Pyridin ist rot. — Gibt in Pyridinlösung mit Acetylchlorid das Acetat, mit Benzoylchlorid das Benzoat des 10-Nitro-anthranols-(9).

Die im *Hptw. (S. 476)* als gelbe Form, Nitroanthranol bezeichnete Verbindung ist wahrscheinlich eine dimorphe Modifikation der vorstehend beschriebenen Verbindung (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 137 Anm. 2).

Acetat des 10-Nitro-anthranols-(9) $C_{16}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot NO_2$ s. 10-Nitro-9-acetoxy-anthracen, Ergw. Bd. VI, S. 339.

Benzoat des 10-Nitro-anthranols-(9) $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot NO_2$ s. Syst. No. 900.

9.10-Dichlor-10-nitro-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen $C_{14}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4<\frac{CCl(OH)}{CCl(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Aus 9.10-Dichlor-anthracen und Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig bei 15—18° (Höchster Farbw., D. R. P. 296019; *C.* **1917** I, 460; *Frdl.* **13**, 382). — Farblose oder schwach gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform, ziemlich schwer in anderen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Erwärmen mit Nitrobenzol oder Eisessig auf 90—95° unter Bildung von Anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief dunkelgrün und wird beim Aufbewahren braungelb.

2.9.10 (oder 3.9.10)-Trichlor-10-nitro-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen $C_{14}H_8O_3NCl_3 = C_6H_4<\frac{CCl(OH)}{CCl(NO_2)}>C_6H_3Cl$. *B.* Aus 2.9.10-Trichlor-anthracen in Benzol und Salpetersäure (D: 1,43) bei 15—18° (Höchster Farbw., D. R. P. 296019; *C.* **1917** I, 460; *Frdl.* **13**, 382). — Liefert beim Erwärmen mit Benzol, Eisessig oder Nitrobenzol auf 90—95° 2-Chlor-anthrachinon.

3. ***9-Formyl-fluoren*** bezw. ***9-Oxymethylen-fluoren*** $C_{14}H_{10}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH\cdot CHO$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>C:CH\cdot OH$ *(S. 477)*. Der Artikel des *Hptw.* ist durch folgenden zu ersetzen:

B. Aus Fluoren und Ameisensäureäthylester in Gegenwart von trocknem Kaliumäthylat in Äther (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **42**, 786; vgl. WI., RUSS, *B.* **43**, 2719). — Blättchen (aus Petroläther oder CCl_4). Sintert gegen 70° unter Gelbfärbung und ist bei ca. 90° geschmolzen (WI., WA.). Ist nur im Hochvakuum ohne erhebliche Polymerisation destillierbar (WI., R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (WI., WA.). Leicht löslich in Alkalien (WI., R.). — Das krystallinische Formylfluoren ist die Aldehydform $C_{13}H_9\cdot CHO$; die Enolform $C_{13}H_8:CH\cdot OH$ ist sehr unbeständig; auf ihrer Anwesenheit beruht die vorübergehende Blaufärbung, die auftritt, wenn man eine alkoh. Lösung von Formylfluoren mit etwas Natronlauge und sodann mit äther. Eisenchlorid-Lösung versetzt (WI., R., *B.* **43**, 2719, 2721). — Formylfluoren geht beim Aufbewahren in Substanz oder in Lösung in dimeres Formylfluoren über (bernsteingelbes Harz; sintert bei ca. 70°, wird bei 100° durchsichtig und ist bei 115° geschmolzen) (WI., R., *B.* **43**, 2720). Wird in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid oder Kupferacetat, besser durch Eisenchlorid in essigsaurer Lösung, zu 9.9'-Diformyl-difluorenyl-(9.9') oxydiert (WI., R., *B.* **43**, 2733). Durch Einw. von Brom in Chloroform und Auflösen des Reaktionsprodukts in Alkohol entsteht das Diäthylacetal des 9-Brom-9-formyl-fluorens (WI., R., *B.* **43**, 2732). Gibt beim Kochen mit Alkalien Fluoren und Alkaliformiat (WI., R., *B.* **43**, 2722). Liefert mit Ammoniak in Benzol 9-Iminomethyl-fluoren (s. u.), in Äther eine Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>C:CH\cdot N:CH\cdot CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$ bezw. $\left[\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>C:CH\right]_2NH$ (Syst. No. 1736) (WI., R., *B.* **43**, 2723). Liefert mit Acetanhydrid 9-Acetoxymethylen-fluoren (Ergw. Bd. VI, S. 341) (WI., WA., *B.* **42**, 789; vgl. WI., R., *B.* **43**, 2722); reagiert analog mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (WI., WA.). Gibt mit KCN und verd. Salzsäure in Alkohol Fluorenyl-(9)-glykolsäurenitril, mit KCN allein in siedendem Alkohol 9-Cyanmethylen-fluoren (WI., R., *B.* **43**, 2731, 2732). Liefert mit Anilin 9-Anilinomethylen-fluoren *(Hptw. Bd. XII, S. 202)* (WI., WA., *B.* **42**, 788) und reagiert analog mit Äthylanilin und Piperidin (WI., R., *B.* **43**, 2725). Gibt mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester des 9-Oxymethylen-fluorens *(Hptw. Bd. XII, S. 332)* (WI., WA., *B.* **42**, 789). Liefert mit Benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung Fluorenonphenylhydrazon (WI., R., *B.* **43**, 2722). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 126—127° (WI., WA., *B.* **42**, 788), das p-Brom-phenylhydrazon bei 158—159° (Zers.) (WI., R., *B.* **43**, 2729). — Verbindung mit saurem Natriumsulfit $C_{14}H_{10}O + NaHSO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 151—152° (Zers.) (WI., R., *B.* **43**, 2722). Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren teilweise polymerisiertes Formylfluoren.

9-Iminomethyl-fluoren bezw. **9-Aminomethylen-fluoren** $C_{14}H_{11}N = C_{13}H_9\cdot CH:NH$ bezw. $C_{13}H_8:CH\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 9-Formyl-fluoren in Benzol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2723). Aus Bis-[α-chlor-β-diphenylen-vinyl]-diimid (S. 274) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2345). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Sintert bei 110°, F: 148—149° (Zers.) (WI., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (WI., R.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren dunkelgelb (WI., R.). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Eisessig eine Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH\cdot CH:N\cdot CH:C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$ bezw. $\left[\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>C:CH\right]_2NH$ (Syst. No. 1736) (WI., R.). Wird in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffperoxyd zu Fluorenon oxydiert (ST., M., W.).

Oxime des 9-Formyl-fluorens $C_{14}H_{11}ON = C_{13}H_9\cdot CH:N\cdot OH$.

a) Niedrigerschmelzendes Oxim, α-Oxim. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Formylfluoren mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2726). — Nadeln (aus Ligroin). F: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; in Äther und Petroläther leichter löslich als das höherschmelzende Oxim. Löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe; beim Erkalten krystallisieren farblose Blättchen. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht das höherschmelzende Oxim.

b) Höherschmelzendes Oxim, β-Oxim. *B.* Neben einer großen Menge des niedrigerschmelzenden Oxims bei der Umsetzung von Formylfluoren mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2726). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff

in eine äther. Lösung des niedrigerschmelzenden Oxims (W., R.). — Nadeln (aus Toluol + Petroläther). F: 166—167° unter Gelbfärbung. In Äther und Petroläther schwerer löslich als das niedrigerschmelzende Oxim. Löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe; beim Erkalten krystallisieren farblose Nadeln.

Azin des 9-Formyl-fluorens $C_{28}H_{20}N_2 = C_{13}H_9\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{13}H_9$ bezw. $C_{13}H_8:CH\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C_{13}H_8$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren und Hydrazinhydrat in Alkohol bei Gegenwart von etwas Eisessig (Wislicenus, Russ, *B.* **43**, 2730). — Nadeln (aus Benzol). F: 158° bis 160° unter Rotfärbung. — Liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzol Azomethylenfluoren (Syst. No. 2103).

Diäthylacetal des 9-Brom-9-formyl-fluorens, 9-Brom-9-diäthoxymethyl-fluoren $C_{18}H_{19}O_2Br = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man behandelt 9-Formyl-fluoren in Chloroform mit Brom und löst das Reaktionsprodukt in Alkohol auf (Wislicenus, Russ, *B.* **43**, 2733). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°.

9-Brom-9-[acetoxy-brommethyl]-fluoren $C_{16}H_{12}O_2Br_2 =$ $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CBr\cdot CHBr\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Acetoxymethylen-fluoren (Ergw. Bd. VI, S. 341) und Brom in Chloroform (Wislicenus, Russ, *B.* **43**, 2723). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146—147° (Zers.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$.

1. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, α-Phenyl-β-benzoyl-äthylen, Phenylstyrylketon, Benzal-acetophenon, Chalkon*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 478)*. Stellungsbezeichnung in den von „Chalkon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel (vgl. v. Kostanecki, Tambor, *B.* **32**, 1923).

[Formel: Benzolring (4, 3, 2, 1, 6, 5) —CH:CH·CO— Benzolring (1′, 2′, 3′, 4′, 5′, 6′); β über CH, α über CH]

B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von überschüssigem Benzaldehyd auf Methylmagnesiumjodid (Marshall, *Soc.* **105**, 530; vgl. *Soc.* **107**, 511). Aus Benzaldehyd und Acetophenon in Gegenwart von Natriumpyrosulfat auf dem Wasserbad (Odell, Hines, *Am. Soc.* **35**, 83). — *Darst.* Modifikation der Darstellung nach Claisen (*B.* **20**, 657): Abell, *Soc.* **101**, 1000. Man gibt 520 g reines Acetophenon zu einer Lösung von 218 g NaOH in 1960 g Wasser und 1000 g Alkohol, kühlt mit Eis und setzt unter Rühren 460 g Benzaldehyd auf einmal zu; die Temperatur der Mischung muß 15—30° betragen. Nach 2—3-stdg. Rühren und ca. 10-stdg. Aufbewahren im Eisschrank kühlt man mit Eis-Kochsalz-Gemisch, filtriert oder zentrifugiert und wäscht erst mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit 200 cm³ Alkohol von 0°. Ausbeute 97% der Theorie (Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 1). — F: 62° (Auwers, Eisenlohr, *J. pr.* [2] **84**, 67), 58° (Smedley, *Soc.* **97**, 1482), 57—58° (O., H., *Am. Soc.* **35**, 83), 56—57° (Pfeiffer, *A.* **383**, 145). $D_4^{62,4}$: 1,0712; $n_\alpha^{62,3}$: 1,6342; $n_D^{62,3}$: 1,6458; $n_\beta^{62,3}$: 1,6816 (Au., Ei.). Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat: Dunstan, Hilditch, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Molekularrefraktion in Chloroform-Lösung: Sm., *Soc.* **97**, 1482. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Stobbe, Ebert, *B.* **44**, 1291. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure hellgelb (Reddelien, *B.* **45**, 2908).

Benzalacetophenon liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (bei 250° reduziert) bei 200° anfangs α.γ-Dicyclohexyl-propan; nach längerer Einw. läßt die Wirksamkeit des Nickels nach und man erhält α.γ-Diphenyl-propan (Frézouls, *C. r.* **155**, 43). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Schwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid geringe Mengen α.ζ-Dioxo-α.γ.δ.ζ-tetraphenyl-hexan, 1.2.4-Triphenyl-3-benzoyl-cyclopenten-(3) (?) und Spuren einer bei 113—115° schmelzenden Verbindung (Thiele, Ruggli, *A.* **393**, 62, 69). {Bei der Behandlung mit Brom .... (Pond, York, Moore, *Am. Soc.* **23**, 790}; Smedley, *Pr. chem. Soc.* **25** [1909], 259; Abell, *Soc.* **101**, 1000). Benzalacetophenon gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3.5-Diphenyl-pyrazolin (Kishner, Ж. **47**, 1102; *C.* **1916** I, 1063). Liefert in Alkohol mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak, Kalilauge oder Natriumsulfid je nach den Versuchsbedingungen Benzalacetophenonhydrosulfid (S. **264**) oder Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 109° oder 186° (Fromm, *A.* **394**, 301, 306; vgl. F., Lambrecht, *B.* **41**, 3646). Liefert mit Natriumpolysulfid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur das Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 212° (F., *A.* **394**, 308), mit Natriumpolysulfid und Schwefelwasserstoff in Alkohol Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-disulfid (F., *A.* **394**, 303). — Benzalacetophenon gibt mit Nitromethan und Natriummethylat in Methanol γ-Nitro-β-phenyl-butyrophenon; reagiert analog mit Nitroäthan und mit β-Nitro-propan (Kohler, *Am. Soc.* **38**, 892, 896, 898). Liefert mit

Acetophenon und Eisenchlorid in Acetanhydrid das Eisenchloriddoppelsalz des 2.4.6-Triphenyl-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2394) (DILTHEY, *J. pr.* [2] **94**, 65); bei der analogen Umsetzung mit Benzalaceton entsteht das Eisenchloriddoppelsalz des 2.4-Diphenyl-6-styryl-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2395) (D., *B.* **50**, 1010). Benzalacetophenon gibt bei der Umsetzung mit Phenylacetaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol erst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur und nachfolgender Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser δ-Oxy-*a*.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 271). Gibt mit Anthron bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin in Methanol 10-Oxo-9-[*a*-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-9.10-dihydro-anthracen (M., *J. pr.* [2] **97**, 287). Die bei der Umsetzung mit Diphenylketen-Chinolin neben *a.a*.β.δ-Tetraphenyl-*a*.γ-butadien entstehende Verbindung ist nicht 1.1.2-Triphenyl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4) (STAUDINGER, *B.* **42**, 4259), sondern 6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-5.6-dihydro-γ-pyran (Syst. No. 2473) (ST., KON, *A.* **384**, 51; ST., ENDLE, *A.* **401**, 271); Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen bei 131°: ST., K., *A.* **384**, 122. Benzalacetophenon gibt in siedender alkoholischer Natronlauge mit Acetylaceton ζ-Oxo-β.δ-diphenyl-*a*-heptylen-*a*-carbonsäure und 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), mit Benzoylaceton ζ-Oxo-β.δ.ζ-triphenyl-*a*-hexylen-*a*-carbonsäure und 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 565, 566). {Benzalacetophenon addiert Cyanwasserstoff .... (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1358}; L., WECHSLER, *Soc.* **97**, 41). Benzalacetophenon liefert bei der Umsetzung mit Bromessigsäuremethylester und Zink oder Magnesium in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser β-Oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäuremethylester (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **43**, 479; vgl. K., H., MACLEOD, *Am.* **46**, 222). Gibt bei der Umsetzung mit *a*-Brom-propionsäureäthylester und Zink in Benzol und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung β-Oxy-*a*-methyl-β-phenyl-γ-benzal-buttersäureäthylester und durch Spaltung eines Lactons entstehende *a*-Methyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (in je zwei stereoisomeren Formen); reagiert analog mit *a*-Brom-buttersäuremethylester, während man bei der Umsetzung mit *a*-Brom-isobuttersäureäthylester den Äthylester der *a.a*-Dimethyl-β-phenyl-γ-benzoyl-buttersäure und das Lacton der entsprechenden Enolform (6-Oxo-5.5-dimethyl-2.4-diphenyl-5.6-dihydro-γ-pyran) erhält (Ko., H., M., *Am.* **46**, 224). Benzalacetophenon gibt beim Kochen mit Oxalylchlorid *a*.γ-Dichlor-*a*.γ-diphenyl-*a*-propylen (STAUDINGER, *B.* **42**, 3975; vgl. STRAUS, *A.* **393**, 238). Benzalacetophenon liefert mit Malonsäuredimethylester oder Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Piperidin (KOHLER, *Am.* **46**, 481) oder von wenig Natriummethylat (Ko., CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1410; vgl. VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 332) oder mit Brommalonsäuredimethylester und Zink in Benzol (Ko., H., M., *Am.* **46**, 234) Ester der δ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-*a.a*-dicarbonsäure. {Addiert in Gegenwart von Diäthylamin 1 Mol Acetessigester .... (KNOEVENAGEL, SPEYER, *B.* **35**, 397)}; dieselbe Verbindung entsteht in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von ca. $^1/_{40}$ Mol Natriumäthylat (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 969); sie geht bei längerer Einw. von etwas mehr Natriumäthylat in den im *Hptw.* *(S. 480)* als Verbindung $C_{21}H_{22}O_4$ aufgeführten 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester über, der auch aus Benzalacetophenon und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin entsteht (DIE., v. F.). {Beim Erwärmen von Benzalacetophenon mit Acetessigester .... (KN., H. SCHMIDT, *A.* **281**, 58}; DIE., v. F., *B.* **44**, 970). Liefert mit Diazoessigester in Ligroin auf dem Wasserbad 4-Phenyl-5-benzoyl-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Ko., STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1100). Gibt mit Cyclohexylmagnesiumbromid β-Cyclohexyl-β-phenyl-propiophenon (Ko., BURNLEY, *Am.* **43**, 416).

Additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Benzalacetophenon.

$C_{15}H_{12}O + HClO_4$. Gelbe Krystalle (PFEIFFER, *A.* **412**, 317). Färbt sich bei 92—96° unter Zersetzung dunkel. Einige Tage unverändert haltbar. — $C_{15}H_{12}O + HNO_3$. Rötlichgelbes Öl (REDDELIEN, *B.* **45**, 2907). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $2C_{15}H_{12}O + SnCl_4$. Tiefgelbe Krystalle (PF., *A.* **383**, 145). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol. Wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. — $2C_{15}H_{12}O + UO_2Cl_2$. Dunkelgelbe Krystallaggregate (aus Eisessig) (PRAETORIUS, Dissertation [Halle 1909], S. 69). Verhalten im Licht: PR., KORN, *B.* **43**, 2746.

Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° *(S. 480)*. Ist das Bis-[*a*-oxy-*a*.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 186° (S. 264) (FROMM, *A.* **394**, 304).

Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 216° *(S. 480)*. Ist das Bis-[*a*-oxy-*a*.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 216° (S. 264) (FROMM, *A.* **394**, 307).

Verbindung $C_{30}H_{26}OS$ vom Schmelzpunkt 96° *(S. 480)*. Ist das Bis-[*a*-oxy-*a*.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 109° (S. 264) (FROMM, *A.* **394**, 304).

Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 198° *(S. 481)*. Ist das Bis-[*a*-oxy-*a*.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 198° (S. 264) (FROMM, *A.* **394**, 308).

Verbindung $C_{30}H_{28}OBrS$ *(S. 481)*. Zur Zusammensetzung und Konstitution der Ausgangsmaterialien vgl. FROMM, *A*. 394, 304.

Verbindung $C_{30}H_{28}O_2S$ *(S. 481)*. Zur Zusammensetzung und Konstitution der Ausgangsmaterialien vgl. FROMM, *A*. 394, 304.

γ.γ-Dimethoxy-α.γ-diphenyl-α-propylen, Benzalacetophenondimethylacetal $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.γ-Dichlor-α.γ-diphenyl-α-propylen beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung (STRAUS, BLANKENHORN, *A*. 415, 248). — Nadeln (aus Methanol). F: 46—46,5°. Kp_{14}: 192°. — Gibt mit etwas konz. Salzsäure in Alkohol Benzalacetophenon. Liefert mit PCl_5 in Benzol γ-Chlor-γ-methoxy-α.γ-diphenyl-α-propylen.

γ-Chlor-γ-methoxy-α.γ-diphenyl-α-propylen $C_{16}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CCl(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenondimethylacetal und PCl_5 in Benzol (STRAUS, BLANKENHORN, *A*. 415, 249). — Nicht isoliert. — $C_{16}H_{15}OCl + HgCl_2$. Gelb, krystallinisch. F: ca. 100° (unter schwacher Gasentwicklung). Liefert mit Natriummethylat-Lösung Benzalacetophenondimethylacetal. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

„syn"-Phenyl-styryl-ketoxim von Henrich $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$ *(S. 481)*. Zur BECKMANNschen Umlagerung vgl. HENRICH, *B*. 44, 1533. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein Hydrochlorid.

Phenylstyrylketon-semicarbazone, Benzalacetophenon-semicarbazone $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Semicarbazone vgl. HEILBRON, WILSON, *Soc*. 101, 1485.

a) Farbloses Semicarbazon vom Schmelzpunkt 168°, α-Semicarbazon. *B.* Neben dem β-Semicarbazon aus Benzalacetophenon und Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (HEILBRON, WILSON, *Soc*. 101, 1486). Aus dem γ-Semicarbazon durch Einw. von ultraviolettem Licht (H., W., *Soc*. 101, 1489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und CS_2, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., W., *Soc*. 101, 1483. — Wird durch Sonnenlicht nicht verändert; geht im ultravioletten Licht teilweise in das γ-Semicarbazon über (H., W., *Soc*. 101, 1487, 1489). Wird durch Natriumäthylat in Alkohol anscheinend in ein — nicht isoliertes — gelbes Isomeres umgelagert, das als δ-Semicarbazon bezeichnet wird (H., W., *Soc*. 101, 1484). Gibt beim Erhitzen auf 200° 3.5-Diphenyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid und geringe Mengen einer bei 230° bis 231° schmelzenden Verbindung (H., W., *Soc*. 103, 1511). Liefert mit siedendem Anilin in 5 Minuten das Benzalacetophenon-phenylsemicarbazon vom Schmelzpunkt 193° (Syst. No. 1632), in 1 Stde. 3.5-Diphenyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid (H., W., *Soc*. 103, 1511).

b) Gelbes Semicarbazon, β-Semicarbazon. *B.* Neben dem α-Semicarbazon aus Benzalacetophenon und Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (HEILBRON, WILSON, *Soc*. 101, 1486). Aus dem γ-Semicarbazon im Licht (H., W., *Soc*. 101, 1488). — Rhombische Krystalle; stimmt in der Krystallform mit dem γ-Semicarbazon überein. Pleochroitisch (grünlichgelb bis fast farblos). — Geht beim Erhitzen auf 170° oder bei Berührung mit Lösungsmitteln in das γ-Semicarbazon über.

c) Farbloses Semicarbazon vom Schmelzpunkt 179—180°, γ-Semicarbazon. *B.* Aus dem β-Semicarbazon beim Erhitzen auf 170° oder bei Berührung mit Lösungsmitteln (HEILBRON, WILSON, *Soc*. 101, 1488). Aus dem α-Semicarbazon im ultravioletten Licht (H., W., *Soc*. 101, 1489). — Rhombische Krystalle; stimmt in der Krystallform mit dem β-Semicarbazon überein. F: 179—180° (Zers.). In organischen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das α-Semicarbazon. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., W., *Soc*. 101, 1484. — Geht im Sonnenlicht in das β-Semicarbazon, im ultravioletten Licht teilweise in das α-Semicarbazon über (H., W., *Soc*. 101, 1488, 1489). Gibt beim Erhitzen auf 200° 3.5-Diphenyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid und geringe Mengen einer bei 230—231° schmelzenden Verbindung (H., W., *Soc*. 103, 1511). Liefert mit siedendem Anilin in 5 Minuten das Benzalacetophenon-phenylsemicarbazon vom Schmelzpunkt 184° (Syst. No. 1632), in 1 Stde. 3.5-Diphenyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid (H., W., *Soc*. 103, 1511).

ω-[4-Chlor-benzal]-acetophenon, 4-Chlor-chalkon $C_{15}H_{11}OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 481)*. Ist in reinem Zustand farblos (BODFORSS, *B*. 51, 218 Anm. 2). — Gibt mit Brom in Eisessig zwei stereoisomere Dibromide (S. 238).

4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon, [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-keton, 4.4'-Dichlor-chalkon $C_{15}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 482)*. Die bei der Einw. von PCl_5 in siedendem Benzol entstehende Verbindung ist nicht γ.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen ([4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-dichlormethan) (STRAUS, ACKERMANN, *B*. 42, 1813), sondern α.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. V, S. 310) (ST., *A*. 393, 239; vgl. ST., DÜTZMANN, *J. pr*. [2] 103, 11, 50).

γ-Chlor-γ-oxy-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen, [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinol $C_{15}H_{11}OCl_3 = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CCl(OH)\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 482)*. Ist als α-Chlor-γ-oxy-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. VI, S. 336) zu formulieren (STRAUS, *A.* **393**, 250).

Methyläther $C_{16}H_{13}OCl_3 = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CCl(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 482)*. Ist als α-Chlor-γ-methoxy-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. VI, S. 337) zu formulieren (STRAUS, *A.* **393**, 250).

4-Brom-ω-benzal-acetophenon, 4'-Brom-chalkon $C_{15}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Einw. von Cinnamoylchlorid auf Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 bei 0°, neben 5-Brom-3-phenyl-hydrindon-(1) (KOHLER, HÉRITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 66). Aus Benzaldehyd und 4-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natronlauge in Alkohol (K., HE., BU., *Am.* **44**, 67). — Hellgelbe Tafeln. F: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Ligroin (K., HE., BU.). — Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromethans in Alkohol 4-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon und δ-Nitro-α.η-dioxo-γ.ε-diphenyl-α.η-bis-[4-brom-phenyl]-heptan (K., WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1646). Liefert mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol β-Phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester (K., HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* **39**, 2408). Gibt mit Diazoessigester in Ligroin auf dem Wasserbad 4-Phenyl-5-[4-brom-benzoyl]-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (K., STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1098).

β-Brom-α-phenyl-β-benzoyl-äthylen, ω-Brom-ω-benzal-acetophenon, α-Brom-chalkon $C_{15}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 482)*. *B.* Zur Bildung aus Benzalacetophenondibromid und Kaliumacetat (J. WISLICENUS, SCHMIDT, *A.* **308**, 226) vgl. REYNOLDS, *Am.* **44**, 323; ABELL, *Soc.* **101**, 1002. — F: 43—44°; Kp_{12}: 218°; Kp_{18}: 230—231° (A.). — {Geht bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. NaOH .... (SLUITER, *R.* **24**, 368)}; ABELL (*Soc.* **101**, 993, 1002) erhielt bei der Einw. von Natriumäthylat in absol. Alkohol [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon und etwas Benzalacetophenon, bei der Einw. von Natronlauge in 95%igem Alkohol [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon, [α-Oxy-benzal]-acetophenon (Dibenzoylmethan) und Benzalacetophenon. Gibt mit Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zink γ-Brom-β-oxy-β-phenyl-γ-benzal-buttersäuremethylester (KOHLER, HÉRITAGE, *Am.* **43**, 487). Liefert mit Semicarbazid 3.5-Diphenyl-pyrazol (R., *Am.* **44**, 324).

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-benzoyl-äthylen, ω-Brom-ω-[α-brom-benzal]-acetophenon, α.β-Dibrom-chalkon, Phenylbenzoylacetylendibromid $C_{15}H_{10}OBr_2 = C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form aus Phenylbenzoylacetylen und Brom in Chloroform (DUFRAISSE, *C. r.* **158**, 1692; *A. ch.* [9] **17**, 141). — Prismen (aus Chloroform). F: 113—114°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in heißem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf 250° oder beim Belichten der Lösungen in die niedrigschmelzende Form über (D., *C. r.* **158**, 1692; *A. ch.* [9] **17**, 143). Wird durch alkoh. Kalilauge in Benzoesäure und Phenylbromacetylen gespalten; als Zwischenprodukt tritt eine bei —11° bis —10° schmelzende Form des Phenylacetylendibromids auf (D., *C. r.* **158**, 1694).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Neben überwiegenden Mengen der hochschmelzenden Form aus Phenylbenzoylacetylen und Brom in Chloroform (DUFRAISSE, *C. r.* **158**, 1692; *A. ch.* [9] **17**, 141). — Gelbliche Pyramiden (aus Petroläther). F: 79—80°. — Geht beim Erhitzen mit einer Spur Jod oder beim Belichten der Lösungen teilweise in die hochschmelzende Form über (D., *C. r.* **158**, 1692; *A. ch.* [9] **17**, 143). Wird durch alkoh. Kalilauge in Benzoesäure und Phenylbromacetylen gespalten (D., *C. r.* **158**, 1694).

ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-chalkon $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 482)*. *B.* Aus α-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd durch Erwärmen mit Kaliumjodid und Eisessig (BODFORSS, *B.* **49**, 2801). — F: 143—144° (B.). — Umsetzung mit Phenylhydrazin: AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4426; B., *B.* **49**, 2807.

β-Brom-α-[3-nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylen, ω-Brom-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, α-Brom-3-nitro-chalkon $C_{15}H_{10}O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-acetophenondibromid durch Kochen mit Natriumacetat in Alkohol oder mit Pyridin (BODFORSS, *B.* **49**, 2805). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

---

[1]) Die vom Original abweichende Formulierung ergibt sich aus der Analogie zum α-Brom-chalkon (s. o.).

γ-Oxy-γ-mercapto-α.γ-diphenyl-α-propylen, Benzalacetophenonhydrosulfid $C_{15}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(SH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man sättigt eine eiskalte Lösung von 15 g Benzalacetophenon in 100 cm³ Alkohol mit Schwefelwasserstoff, fügt 1 cm³ 50%ige Kalilauge zu und leitet weitere 30 Minuten unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff hindurch (FROMM, *A.* **394**, 301). — Schuppen (aus Chloroform + Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Jod in Chloroform + Alkohol Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-disulfid. Liefert in Chloroform + Alkohol mit wenig Ammoniak Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 109°, mit viel Ammoniak Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 186°. Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge γ-Oxy-γ-benzoylmercapto-α.γ-diphenyl-α-propylen. Gibt mit Phenylhydrazin 1.3.5-Triphenyl-pyrazolin.

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 109° $C_{30}H_{26}O_2S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)(OH)]_2S$. Ist im *Hptw. (S. 480)* als Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° beschrieben worden; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FROMM, *A.* **394**, 307. — *B.* Man löst 20 g Benzalacetophenon in 200 cm³ Alkohol, gibt 1 cm³ 50%ige Kalilauge zu und leitet ohne Kühlung Schwefelwasserstoff ein (F., *A.* **394**, 307; vgl. F., LAMBRECHT, *B.* **41**, 3684). Durch Einw. von wenig alkoh. Ammoniak auf Benzalacetophenonhydrosulfid in Chloroform + Alkohol (F., *A.* **394**, 307). — Krystalle (aus einem Gemisch von Chloroform, Alkohol und Äther). F: 109°. — Geht bei Behandlung einer Lösung in Chloroform mit 10%igem Ammoniak in das Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 186° über; die im *Hptw. (S. 480)* wiedergegebene Angabe von FROMM, LAMBRECHT (*B.* **41**, 3649), daß diese Isomerisierung beim raschen Eindunsten einer mit Jod versetzten Chloroform-Lösung erfolgt, ist irrtümlich (F., *A.* **394**, 305). Liefert mit $KMnO_4$ in verd. Schwefelsäure Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 198° (F., *A.* **394**, 308; vgl. F., L., *B.* **41**, 3649).

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 186° $C_{30}H_{26}O_2S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)(OH)]_2S$. Ist im *Hptw. (S. 480)* als Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° beschrieben worden; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FROMM, *A.* **394**, 304. — *B.* Man leitet in eine Lösung von 20 g Benzalacetophenon in 170 cm³ Alkohol 2 Stdn. lang Ammoniak, dann ebenso lange Schwefelwasserstoff ein und läßt über Nacht stehen (F., *A.* **394**, 306; vgl. F., LAMBRECHT, *B.* **41**, 3646). Man leitet Schwefelwasserstoff in eine mit Natriumsulfid versetzte Lösung von Benzalacetophenon in Alkohol (F., *A.* **394**, 307). Aus Benzalacetophenonhydrosulfid in Chloroform durch Einw. von überschüssigem alkoh. Ammoniak (F., *A.* **394**, 306). Durch Einw. von Ammoniak auf eine Chloroform-Lösung des Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfids vom Schmelzpunkt 109° (F., *A.* **394**, 308); die Angabe im *Hptw. (S. 480)* über Bildung aus dieser, dort als Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° bezeichneten Verbindung beim Eindampfen einer mit Jod versetzten Chloroform-Lösung (F., L., *B.* **41**, 3649) ist irrtümlich (F., *A.* **394**, 305). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 186°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 216° (F., *A.* **394**, 307; vgl. F., L., *B.* **41**, 3649).

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 212° $C_{30}H_{26}O_2S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)(OH)]_2S$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Natriumpolysulfid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (FROMM, *A.* **394**, 308). — Krystalle (aus Eisessig). F: 212°. — Gibt mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung das Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 276°.

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 198° $C_{30}H_{26}O_4S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)(OH)]_2SO_2$. Ist im *Hptw. (S. 481)* als Verbindung $C_{30}H_{24}O_4S$ vom Schmelzpunkt 198° beschrieben; zur Konstitution vgl. FROMM, *A.* **394**, 305. — *B.* Aus dem Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfid vom Schmelzpunkt 109° durch Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (F., *A.* **394**, 308; vgl. F., LAMBRECHT, *B.* **41**, 3649). — F: 198°. — Gibt bei der Einw. von Jod Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 216° (F., L.).

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 216° $C_{30}H_{26}O_4S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)(OH)]_2SO_2$. Ist im *Hptw. (S. 480)* als Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 216° beschrieben; zur Konstitution vgl. FROMM, *A.* **394**, 305. — *B.* Durch Oxydation des Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfids vom Schmelzpunkt 186° mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (F., *A.* **394**, 307; vgl. F., LAMBRECHT, *B.* **41**, 3649). Bei der Einw. von Jod auf das Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 198° (F., L., *B.* **41**, 3650). — F: 216°.

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 276° $C_{30}H_{26}O_4S = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)(OH)]_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation des Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-sulfids vom Schmelzpunkt 212° mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (FROMM, *A.* **394**, 309). — Krystalle (aus Eisessig). F: 276°.

Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-disulfid $C_{30}H_{26}O_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumpolysulfid in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 303). Durch Oxydation von Benzalacetophenonhydrosulfid mit Jod in Chloroform + Alkohol (F.). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 159°.

2. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-α-propylen, α-Formyl-stilben, α-Phenyl-zimtaldehyd*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd und Benzaldehyd in Gegenwart von sehr verd. Kalilauge (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 281). Bei der Destillation von β.ζ-Dioxo-δ.ε-diphenyl-hexan-γ-carbonsäureäthylester unter vermindertem Druck (M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Kp_{17}: 195—200°. — Wird durch Silberoxyd in Benzol zu α-Phenyl-zimtsäure (F: 172°) oxydiert. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 125—126°.

Oxim $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot OH$. Blättchen (aus Alkohol). F: 165° bis 166° (M., *J. pr.* [2] **97**, 282).

3. ***3-Oxo-1-phenyl-hydrinden, 1-Phenyl-indanon-(3), 3-Phenyl-hydrindon-(1)*** $C_{15}H_{12}O = \begin{matrix} OC & — & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_4 & — & CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 483).* *B.* Aus 1-Phenyl-inden-(1)-on-(3) und Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in essigsaurer Lösung (DE FAZI, *G.* **49** II, 260). Aus β.β-Diphenyl-propionsäure durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 110). {Aus β.β-Diphenyl-propionylchlorid .... (KOHLER, *Am.* **31**, 649}; v. AU., AUFF.). Aus Zimtsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 64). — Prismen (aus Methanol). F: 78° (K., H., B.), 77—78° (v. AU., AUFF.), 76—78° (DE F.). — Gibt beim Erwärmen mit 5.7-Dichlor-isatin-anil-(2) und Acetanhydrid [1-Phenyl-inden-(2)]-[5.7-dichlor-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3231) (BAYER & Co., D. R. P. 285864; *C.* **1915** II, 374; *Frdl.* **12**, 279). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (DE F.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 220—221° (v. AU., AUFF., *B.* **52**, 111).

Semicarbazon $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot C_9H_7:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: ca. 223° bis 225° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 111). Schwer löslich.

2-Brom-3-phenyl-hydrindon-(1) $C_{15}H_{11}OBr = \begin{matrix} OC & — & CHBr \\ | & & | \\ C_6H_4 & \cdot & CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 bei —20° (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 72; vgl. COLLET, *C. r.* **125**, 306). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (K., H., B.). — Wird durch $KMnO_4$ in Aceton zu o-Benzoyl-benzoesäure oxydiert. Gibt mit Semicarbazid das Semicarbazon des 1-Phenyl-inden-(1)-ons-(3).

5-Brom-3-phenyl-hydrindon-(1) $C_{15}H_{11}OBr = \begin{matrix} OC & — & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_3Br & \cdot & CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben 4-Brom-ω-benzal-acetophenon aus Zimtsäurechlorid, Brombenzol und $AlCl_3$ in CS_2 bei 0° (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 67). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Ligroin). F: 60—61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.5-Dibrom-3-phenyl-hydrindon-(1) $C_{15}H_{10}OBr_2 = \begin{matrix} OC & — & CHBr \\ | & & | \\ C_6H_3Br & \cdot & CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäurechlorid, Brombenzol und $AlCl_3$, neben der niedrigerschmelzenden Form (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 74). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton. — Geht bei 1-stdg. Erhitzen auf den Schmelzpunkt fast vollständig in die niedrigerschmelzende Form über. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton 4-Brom-2-benzoyl-benzoesäure.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form aus α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäurechlorid, Brombenzol und $AlCl_3$ (K., H., B., *Am.* **44**, 75). Aus der höherschmelzenden Form durch 1-stdg. Erhitzen auf den Schmelzpunkt (K., H., B., *Am.* **44**, 76). — Prismen. F: 86°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton 4-Brom-2-benzoyl-benzoesäure.

4. ***1-Oxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Phenyl-indanon-(1), 2-Phenyl-hydrindon-(1)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH \cdot C_6H_5$ *(S. 484).* *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf α-Phenyl-hydrozimtsäurechlorid in CS_2 (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 108). — F: 77—78°. — Oxydiert sich an der Luft allmählich zu 2-Phenacyl-benzoesäure. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 174°.

Semicarbazon $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot C_9H_7{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 211—212° (v. AU., AUFF., *B.* 52, 109).

2-Brom-2-phenyl-hydrindon-(1) $C_{15}H_{11}OBr = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-hydrindon-(1) und Brom (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* 52, 109). — Nadeln (aus Methanol). F: 111°. Färbt sich an der Luft bräunlich. — Gibt in Acetonlösung mit Soda Bis-[1-oxo-2-phenyl-hydrindyl-(2)]-äther.

5. ***1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)*** $C_{15}H_{12}O$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$]. *B.* Aus 6-Imino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(5) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (KENNER, TURNER, *Soc.* 99, 2111). — Krystalle. F: 78—79°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Oxim $C_{15}H_{13}ON = C_{15}H_{12}{:}N \cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189° (K., T., *Soc.* 99, 2111).

6. ***9 (oder 10)-Oxo-1-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 1-Methyl-anthron-(9 oder 10)*** bezw. ***9 (oder 10)-Oxy-1-methyl-anthracen, 1-Methyl-anthranol-(9 oder 10)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_3 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_3 \cdot CH_3$.

4-Chlor-1-methyl-anthron-(9 oder 10) bezw. **4-Chlor-1-methyl-anthranol-(9 oder 10)** $C_{15}H_{11}OCl = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_2Cl \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_2Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon und Jodwasserstoff in siedendem Eisessig (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] 86, 291). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Löslich in heißer verdünnter Kalilauge. — Nimmt in alkal. Lösung Sauerstoff auf unter Bildung von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und wird beim Erhitzen erst hellgelb, dann olivgrün.

4. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$.

1. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen, α-Phenyl-γ-benzoyl-α-propylen, Phenylcinnamylketon, β-Benzal-propiophenon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α-Chlor-α-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-α-propylen, 4-Brom-β-[α-chlor-benzal]-propiophenon $C_{16}H_{12}OClBr = C_6H_5 \cdot CCl{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Kaliumacetat in Alkohol auf γ-Chlor-4-brom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1650). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 108° bis 109° (K., W., *Am. Soc.* 41, 1651). In Alkohol viel leichter löslich als die höherschmelzende Form.

Beide Formen liefern bei der Ozonspaltung p-Brom-benzoesäure und Benzoylchlorid.

β-Nitro-α-phenyl-γ-[4-brom-benzoyl]-α-propylen, 4-Brom-β-nitro-β-benzal-propiophenon $C_{16}H_{12}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CH{:}C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von Kaliumacetat in Alkohol auf 4.γ-Dibrom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon vom Schmelzpunkt 133° (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1652; Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus CCl_4 + Ligroin). F: 162—163° (Zers.). — Sehr unbeständig.

2. ***α-Oxo-α.δ-diphenyl-β-butylen, γ-Phenyl-α-benzoyl-α-propylen, Phenyl-[γ-phenyl-propenyl]-keton*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

β-Nitro-γ-phenyl-α-[4-brom-benzoyl]-α-propylen, [4-Brom-phenyl]-[β-nitro-γ-phenyl-propenyl]-keton $C_{16}H_{12}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid auf eine Lösung des hochschmelzenden 4.α.γ-Tribrom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenons (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1653). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 115°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform. — Gibt mit $KMnO_4$ in Aceton Phenylessigsäure und p-Brom-benzoesäure.

3. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-β-butylen, β-Phenyl-α-benzoyl-α-propylen, β-Methyl-chalkon, Dypnon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 485)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Propyljodid

oder Isobutyljodid auf Acetophenon in siedendem Xylol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 409, 413). — *Darst.* Man leitet in 500 g Acetophenon Chlorwasserstoff ein, bis 70 g absorbiert sind, läßt 36 Stdn. stehen, setzt 50 g Eisessig zu und destilliert im Vakuum (DELACRE, *A. ch.* [9] **2**, 71). — Kp_{15}: 206—207° (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908). — Liefert mit Anilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 180—190° Dypnonanil und Acetophenonanil, in Gegenwart von Anilinhydrochlorid bei 175° 1.3.5-Triphenyl-benzol und pechartige Substanzen (R., *B.* **46**, 2715, 2716). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure gelb (R., *B.* **45**, 2908).

Über die Konstitution des Dypnopinakons $C_{32}H_{28}O_2$ *(S. 486)* und der übrigen aus Dypnopinakon erhaltenen Umwandlungsprodukte des Dypnons (s. u. und *Hptw., S. 486—489)* und die Beziehungen dieser Verbindungen untereinander vgl. DELACRE, *A. ch.* [9] **2**, 63; **5**, 159; **10**, 103; **12**, 150, 395. Auffassung von Dypnopinakon als $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$: MEERWEIN, *B.* **53**, 1832.

Verbindung $C_{32}H_{26}O$ vom Schmelzpunkt 187°. *B.* Aus Dehydrodypnopinakolin *(Hptw., S. 487)* und Bromwasserstoff in Eisessig (DELACRE, *A. ch.* [9] **5**, 187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Benzol. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{32}H_{25}Cl$ (F: 217°).

γ-Dypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2$. *B.* Man erhitzt gewöhnliches Dypnopinakon zum Schmelzen und krystallisiert aus Alkohol um (DELACRE, *A. ch.* [9] **12**, 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Siedender Alkohol löst ca. 2%. — Gibt beim Schmelzen gewöhnliches Dypnopinakon und α- und β-Dypnopinakolin, beim Kochen mit Alkohol und etwas Eisessig α-Homodypnopinakon und γ-Dypnopinakolin.

Verbindung $C_{32}H_{26}O$ vom Schmelzpunkt 190°. *B.* Man behandelt α-Dehydroisodypnopinakolin *(Hptw., S. 487)* erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoff-Eisessig (DELACRE, *A. ch.* [9] **5**, 172). – Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol. — Liefert mit siedendem Acetylchlorid eine Verbindung $C_{32}H_{25}Cl$ (F: 196,5°), die beim Kochen mit Methanol in eine Verbindung $C_{33}H_{28}O$ (F: 191°) übergeht.

Brom-α-dehydroisodypnopinakolin $C_{32}H_{23}OBr$. *B.* Aus α-Dehydroisodypnopinakolin *(Hptw., S. 487)* und Brom in CS_2 im Sonnenlicht (DELACRE, *A. ch.* [9] **5**, 177). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 201—202°. Siedender Alkohol löst weniger als 1%.

Verbindung $C_{32}H_{26}O$ vom Schmelzpunkt 177—178°. *B.* Aus Brom-α-dehydroisodypnopinakolin (s. o.) durch Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol (D., *A. ch.* [9] **5**, 180). — Krystalle. F: 177—178°. — Liefert mit siedendem Acetylchlorid eine Verbindung $C_{32}H_{25}Cl$ (F: 194°), die beim Kochen mit Methanol in eine Verbindung $C_{33}H_{28}O$ (F: 189°) übergeht.

β-Homodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Neben α-Homodypnopinakolin *(Hptw., S. 489)* beim Kochen von δ-Homopinakon (s. u.) mit Eisessig (DELACRE, *A. ch.* [9] **12**, 175). — Krystalle (aus Eisessig). F: 116—117°. Löslichkeit in Alkohol und Eisessig: D. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Isodypnopinakolin. Einw. von Brom und von Zinkdiäthyl: D.

δ-Homodypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2$. *B.* Neben β-Homodypnopinakon *(Hptw., S. 489)* beim Kochen von α-Homodypnopinakon *(Hptw., S. 489)* mit Alkohol und etwas Eisessig (DELACRE, *A. ch.* [9] **12**, 167). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Löst sich in siedendem Alkohol zu ca. 3%. — Gibt beim Kochen mit Eisessig α- und β-Homodypnopinakolin.

Merodypnopinakon $C_{24}H_{20}O_2$. *B.* Man löst Dypnopinakon in konz. Schwefelsäure, trägt die Lösung in Essigsäure ein und setzt Ammoniak zu (DELACRE, *A. ch.* [9] **2**, 90). — Gelbe bis fast farblose Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 120°. Löslich in 7 Tln. siedendem und in 130 Tln. kaltem Alkohol. Bildet krystallinische Verbindungen mit Schwefelsäure und mit Acetylchlorid.

Merodypnopinakolin $C_{24}H_{18}O$. *B.* Man löst Dypnopinakon in konz. Schwefelsäure, trägt die Lösung in Wasser ein und setzt Ammoniak zu (DELACRE, *A. ch.* [9] **2**, 92). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 140°. Kp: 460°. Löslich in 37 Tln. siedendem und in 370 Tln. kaltem Alkohol, in 3 Tln. siedendem und in 27 Tln. kaltem Eisessig; sehr leicht löslich in heißem Benzol.

Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 134° $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$ *(S. 489)*. Zur BECKMANNschen Umlagerung vgl. HENRICH, *B.* **44**, 1533. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein Hydrochlorid.

4. ***γ-Oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-α-propylen, α-Phenyl-β-benzoyl-α-propylen, α-Benzal-propiophenon, ω-Methyl-ω-benzal-acetophenon, α-Methylchalkon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 490)*. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Formyl-propiophenon und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (REYNOLDS, *Am.* **44**, 316).

5. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-m-tolyl-α-propylen, Phenyl-[3-methyl-styryl]-keton, ω-[3-Methyl-benzal]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und m-Toluylaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (GIUA, *G.* **46** I, 293). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 68—69°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

6. ***1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopropan*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC\langle{}^{CH \cdot C_6H_5}_{CH_2}$.

3-Nitro-1-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC\langle{}^{CH \cdot C_6H_5}_{CH \cdot NO_2}$. *B.* Durch Einw. von Kaliumacetat in Alkohol auf ein Gemisch der beiden stereoisomeren α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenone (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 1381; vgl. K., *Am. Soc.* **38**, 896). In geringer Menge bei der Reduktion von α.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon mit Zinkstaub und Alkohol (K., *Am. Soc.* **38**, 897; vgl. K., E.). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, leicht in Aceton und Chloroform. — Färbt sich im Sonnenlicht rosa. Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig γ-Brom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon (K., E.). Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur und folgenden Zers. mit Salzsäure ω-Phenacetyl-acetophenon (K., E.).

3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan $C_{16}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot HC\langle{}^{CH \cdot C_6H_5}_{CH \cdot NO_2}$.

a) Bei 131° schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Kaliumacetat in Alkohol auf höherschmelzendes 4.α-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1649). — Nadeln (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 131°. Leicht löslich in Aceton, CCl_4, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Geht bei der Einw. von Kaliumacetat in Alkohol beim Kochen rasch, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die bei 115° schmelzende Form, bei der Einw. von sehr verd. Natriummethylat-Lösung in die bei 162—163° schmelzende Form über. Gibt bei der Einw. von konz. Natriummethylat-Lösung β-Methoxy-γ-phenyl-α-[4-brom-benzoyl]-α-propylen, bei der Einw. von alkoh. Natronlauge 4-Brom-ω-phenacetyl-acetophenon. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 80%igem Alkohol 4-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon. Gibt bei mehrtägiger Einw. von Brom in siedendem CCl_4 im Sonnenlicht die beiden stereoisomeren 4.α.γ-Tribrom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenone und eine Verbindung $C_{16}H_{12}OBr_4$ (F: 190—193°). Gibt mit alkoh. Salzsäure γ-Chlor-4-brom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenon, mit Bromwasserstoff in Eisessig zwei stereoisomere 4.γ-Dibrom-β-nitro-γ-phenyl-butyrophenone.

b) Bei 115° schmelzende Form. *B.* Aus 4.γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon durch mehrtägige Einw. von Kaliumacetat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1649). Aus der bei 131° schmelzenden Form und Kaliumacetat in Alkohol bei kurzem Kochen oder bei mehrtägigem Aufbewahren (K., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. — Geht bei Einw. von sehr verd. Natriummethylat-Lösung in die bei 162—163° schmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 80%igem Alkohol 4-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon.

c) Bei 162—163° schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von sehr verd. Natriummethylat-Lösung auf das bei 131° oder auf das bei 115° schmelzende Isomere (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1649). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und 80%igem Alkohol 4-Brom-γ-nitro-β-phenyl-butyrophenon.

7. ***1-Oxo-2-benzyl-hydrinden, 2-Benzyl-indanon-(1), 2-Benzyl-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von weniger als 1 Mol PCl_5 auf Dibenzylessigsäure und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2211). In geringer Menge bei der Einw. von Thionylchlorid auf Dibenzylessigsäure (L., W., G., *B.* **46**, 2208). Aus dem Dibenzylacetat des 1-Oxy-2-benzyl-indens beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (L., W., G., *B.* **46**, 2210). Neben anderen Produkten bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Dibenzylmalonylchlorid (L., W., *B.* **46**, 2427). — Gelbliche, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{30}: 223,5—224,5° (korr.) (L., W., G., *B.* **46**, 2212). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt mit Chlor in Chloroform im Tageslicht 2-Chlor-2-benzyl-hydrindon-(1), mit Brom in Chloroform 2-Brom-2-benzyl-hydrindon-(1) (L., W., G., *B.* **46**, 2211, 2213). Liefert mit PCl_5 1-Chlor-2-benzyl-inden (L., W., G., *B.* **46**, 2212). Gibt mit 1 Tl. Phenylhydrazin und etwas Natriumacetat auf dem Wasserbad das Phenylhydrazon, mit 4 Tln. Phenylhydrazin bei 130° eine Verbindung $C_{28}H_{25}N_3$(?) (S. 269).

Verbindung $C_{28}H_{25}N_3$(?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 2-Benzyl-hydrindon-(1) mit 4 Tln. Phenylhydrazin auf 130° (L., W., G., *B.* **46**, 2214). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 190—192°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Chloroform und Benzol, leicht löslich in heißem Eisessig; unlöslich in verd. Säuren und in Sodalösung.

Oxim des 2-Benzyl-hydrindons-(1) $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_7:N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Benzyl-hydrindon-(1), Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge in siedendem Alkohol (LEUCHS, RAUCH, *B.* **48**, 1538). Entsteht anscheinend bei der Einw. von Hydroxylamin auf das Dibenzylacetat des 1-Oxy-2-benzyl-indens (CUTTS, *B.* **47**, 1657). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 122—123° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 131° klar wird (L., R.); F: 128° (C.). Sehr wenig löslich in Wasser und in Petroläther, in anderen Lösungsmitteln meist leicht löslich; unlöslich in Natronlauge (L., R.). — Verharzt beim Aufbewahren (L., R.). Gibt mit Acetylchlorid bei 0° das Hydrochlorid des 2-Benzal-hydrindon-(1)-imids (L., R.).

2-Chlor-2-benzyl-hydrindon-(1) $C_{16}H_{13}OCl = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}CCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzyl-hydrindon-(1) und Chlor in Chloroform im hellen Tageslicht (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2211). Bei der Einw. von PCl_5 in Chloroform auf das Dibenzylacetat des 1-Oxy-2-benzyl-indens (L., W., G., *B.* **46**, 2210). — Blättchen (aus Ligroin). F: 74—75°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in alkoh. Alkalien mit blaugrüner Farbe.

2-Brom-2-benzyl-hydrindon-(1) $C_{16}H_{13}OBr = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}CBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzyl-hydrindon-(1) und Brom in Chloroform (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2213). Durch Einw. von wasserhaltigem Alkohol auf 1-Chlor-1.2-dibrom-2-benzyl-hydrinden (L., W., G.). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 80—81°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sehr leicht in heißen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in alkoh. Alkalien mit blaugrüner Farbe.

8. ***5-Formyl-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)*** $C_{16}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: zwei Benzolringe; ·CH(CHO)—CH₂—CH₂]

5.6-Dibrom-5-formyl-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3) $C_{16}H_{12}OBr_2 = {C_6H_4 \cdot CBr(CHO) \atop C_6H_4 \text{———} CH_2}{>}CHBr$. *B.* Aus 5-Formyl-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (S. 276) und Brom in Eisessig (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 217). — Nadeln (aus Methanol). F: 133° (Zers.).

9. ***9-Oxo-2-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Äthyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-äthyl-anthracen, 2-Äthyl-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Ein Gemisch der beiden desmotropen Formen entsteht beim Auflösen von 4'-Äthyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 693). — Mit Nadeln gemischte hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 67—75°. Schwer löslich in Ligroin und Benzol, leichter in Eisessig und Alkohol mit schwach grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen rot. — Gibt beim Bromieren in Eisessig-Lösung und Kochen des Reaktionsgemisches 2-Äthyl-anthrachinon.

10. ***10-Oxo-9-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Äthyl-anthron*** $C_{16}H_{14}O = C_2H_5 \cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}CO$.

10-Acetimino-9-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Äthyl-anthron-acetimid bezw. **10-Acetamino-9-äthyl-anthracen** $C_{18}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C:N \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5 \cdot C\left\{{C_6H_4 \atop C_6H_4}\right\}C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Nitro-9-äthyl-anthracen durch Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 174). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 259—260°. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert blau.

11. ***10-Oxo-9.9-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dimethylphenanthron*** $C_{16}H_{14}O = {C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \atop C_6H_4 \cdot CO}$. Zur Konstitution vgl. MEERWEIN, *A.* **396**, 249. — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren durch Einw. wasserentziehender Mittel, am besten durch Einw. von konz. Schwefelsäure in heißem Eisessig (ZINCKE,

TROPP, *A.* **362**, 249). — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 75° (Z., T.). Ziemlich löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin (Z., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 9.10-Dimethyl-phenanthren (Z., T.; vgl. M., *A.* **396**, 249 Anm. 1). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali 2'-Isopropyl-diphenyl-carbonsäure-(2) (M., *A.* **396**, 249).

12. ***9-Methyl-9-acetyl-fluoren*** $C_{16}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxy-9-[α-oxy-isopropyl]-fluoren beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **396**, 241). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Kp_{18}: 181°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung 9-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9) (M., *A.* **396**, 243). Durch Destillation mit Zinkstaub wurde einmal 9.10-Dimethyl-phenanthren erhalten (M., *A.* **405**, 174). Alkalien spalten in 9-Methyl-fluoren und Alkaliacetat (M., *A.* **396**, 242; **405**, 174).

Semicarbazon $C_{17}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_{13}H_9'\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 254—256° (M., *A.* **396**, 242).

5. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O$.

1. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-Benzyl-α'-benzal-aceton, β-Phenäthyl-styryl-keton*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 492)*. *B.* Aus Dibenzal-aceton und 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol + Benzol (PAAL, *B.* **45**, 2227). — F: 53—54° (P.). Löslich in Pentan oder niedrigsiedendem Petroläther (P.). — Geht beim Belichten der Lösungen in Substanzen vom Schmelzpunkt 125—126° und ca. 180—188° über (P.). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium α.α'-Dibenzyl-aceton (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3720).

δ.ε-Dibrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Dibenzalacetondibromid $C_{17}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ *(S. 493)*. *B.* {Durch Behandlung von Dibenzalaceton ... (GROEBEL, *B.* **36**, 1498}; vgl. HELLTHALER, *A.* **406**, 158). Aus Dibenzalaceton und PBr_5 in CS_2 (STRAUS, *A.* **374**, 181). — F: 160—161° (Zers.) (ST.). — Gibt mit Natriumacetat in siedendem Alkohol α-Brom-α.α'-dibenzal-aceton (H.).

β.δ.ε-Tribrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Dibromid des α-Brom-α.α'-dibenzal-acetons $C_{17}H_{13}OBr_3 = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-α.α'-dibenzal-aceton und 2 Atomen Brom in CCl_4 unter Eiskühlung (HELLTHALER, *A.* **406**, 159). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in Äther, Eisessig und Petroläther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Zersetzt sich im Sonnenlicht. Liefert mit Brom in CCl_4 α.β.β.δ.ε-Pentabrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan (H., *A.* **406**, 161). Gibt beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol α.α'-Dibrom-α.α'-dibenzal-aceton (H., *A.* **406**, 167).

β.δ.δ.ε-Tetrabrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Dibromid des α.α'-Dibrom-α.α'-dibenzalacetons $C_{17}H_{12}OBr_4 = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-α.α'-dibenzal-aceton und 2 Atomen Brom in CCl_4 (HELLTHALER, *A.* **406**, 169). — Tafeln (aus Alkohol). F: 184° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und CS_2, leicht in Benzol und Aceton, schwer in Eisessig und kaltem Alkohol.

2. ***Derivate eines α-Oxo-α.ε-diphenyl-amylens*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_4H_6\cdot CO\cdot C_6H_5$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Dibromdihydrocinnamalacetophenon, Cinnamalacetophenondibromid $C_{17}H_{14}OBr_2$ *(S. 493)*. Wird von GIUA (*G.* **46** I, 293) als α.δ-Dibrom-ε-oxo-α.ε-diphenyl-β-amylen $C_{17}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH:CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ formuliert. — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 104°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

Tribromdihydrocinnamalacetophenon $C_{17}H_{13}OBr_3$ *(S. 493)*. Ist zu streichen (GIUA, *G.* **46** I, 292).

3. ***ε-Oxo-δ.ε-diphenyl-α-amylen, δ-Phenyl-δ-benzoyl-α-butylen, ms-Allyl-desoxybenzoin*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 493)*. *B.* Zur Bildung aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und Allyljodid vgl. DANILOW, Ж. **51**, 129; *C.* **1923** III, 761. — Krystalle (aus Alkohol). F: 35,5°. Kp_{9-10}: 178—179°. D_4^0: 1,0742; D_4^{20}: 1,0609. n_α^{20}: 1,5738; n_D^{20}: 1,5799; n_β^{20}: 1,6018; n_γ^{20}: 1,6140. — Gibt in Petroläther mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur β-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 165° Benzoesäure, Stilben und Phenylbutylene.

Oxim $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 125—127°; läßt sich durch zahlreiche Krystallisationen aus Alkohol in zwei Modifikationen zerlegen, die im geschlossenen Röhrchen bei 140—141° und bei 127° schmelzen (D., Ж. **51**, 131; *C.* **1923** III, 761).

Semicarbazon $C_{18}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.
a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol oder Toluol). F: 177—178° (D., Ж. 51, 131; *C.* 1923 III, 761).
b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Äther + Ligroin oder aus Toluol + Ligroin). F: 117,5° (D., Ж. 51, 131; *C.* 1923 III, 761). Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Äther. Wird durch Essigsäure zersetzt.

4. ***1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(3)(?)*** $C_{17}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CH_2(?)$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4) (Syst. No. 681) in alkal. Lösung (v. LIEBIG, *A.* 405, 211) oder auf die Verbindung aus dem Acetat des 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-ons-(4) und $KHSO_3$ (Syst. No. 754) in wäßriger oder essigsaurer Lösung (v. L., *A.* 405, 209). — Krystalle (aus Methanol). F: 175°. Schwer löslich in Alkalien. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 1.2-Diphenyl-cyclopentan vom Schmelzpunkt 46—47°. Liefert ein zersetzliches Phenylhydrazon.

5. ***1-Benzyl-1-benzoyl-cyclopropan*** $C_{17}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzoylcyclopropan durch Umsetzung mit Natriumamid in Benzol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Benzylchlorid (HALLER, BENOIST, *C. r.* 154, 1570). — Tafeln (aus Petroläther). F: 33,5°. Kp_{20}: 203—204°. D_4^{25}: 1,0795. n_α^{25}: 1,5723; n_D^{25}: 1,5778; n_β^{25}: 1,5923; n_γ^{25}: 1,6047. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 1.1-Dibenzoyl-cyclopropan(?). Gibt beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol 1-Benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid. Bildet kein Oxim.

6. ***1-Oxo-2-β-phenäthyl-hydrinden, 2-β-Phenäthyl-indanon-(1), 2-β-Phenäthyl-hydrindon-(1)*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäurechlorid bei der Destillation unter vermindertem Druck (RUPE, *A.* 395, 117). — Prismen (aus Alkohol). F: 56—57°. Kp_{15}: 209—225°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Salpetersäure Benzoesäure.

Semicarbazon $C_{18}H_{19}ON_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_9H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 227—228° (Zers.) (R., *A.* 395, 118).

7. ***9-Oxo-2-propyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Propyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-propyl-anthracen, 2-Propyl-anthranol-(9)*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\!\left\{\begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix}\right\}\!C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4′-Propyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) durch Auflösen in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 700). — Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60—61°. Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton. In kalter verdünnter Natronlauge teilweise löslich. — Durch Umsetzung mit Brom in Eisessig und Kochen des Reaktionsgemisches entsteht 2-Propyl-anthrachinon.

8. ***10-Oxo-9-propyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Propyl-anthron*** $C_{17}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO$.

9-Brom-10-oxo-9-[β-brom-propyl]-9.10-dihydro-anthracen, ms-Brom-ms-[β-brom-propyl]-anthron $C_{17}H_{14}OBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot BrC\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus ms-Allyl-oxanthranol und HBr in Eisessig (KONDO, *B.* 43, 3184). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 129° (unter Entwicklung von HBr).

9. ***9-Oxo-2-isopropyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Isopropyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-isopropyl-anthracen, 2-Isopropyl-anthranol-(9)*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C_6H_3\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4\!\left\{\begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix}\right\}\!C_6H_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4′-Isopropyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) beim Auflösen in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 120—130° (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 706). — Gelbbraunes Öl. Erstarrt bei 0°. — Durch Einw. von Brom in Eisessig und Kochen des Reaktionsgemisches entsteht 2-Isopropyl-anthrachinon.

10. ***x-Isobutyryl-fluoren*** $C_{17}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C_{13}H_9$. *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von Fluoren mit Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2, neben zwei Dimethylmalonylfluorenen (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 49). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—82°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure x-Isobutyl-fluoren.

11. ***1-Methyl-7-isopropyl-fluorenon*** („Retenketon", „Retenfluorenon") $C_{17}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 494*). Zur Konstitution vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 381.

$(CH_3)_2CH\cdot$ [Formel: Fluorenon-Gerüst mit CO und CH_3]

6. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O$.

1. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-propylen, Phenyl-[4-isopropyl-styryl]-keton, ω-[4-Isopropyl-benzal]-acetophenon, Cuminalacetophenon*** $C_{18}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und Cuminaldehyd in Natriummethylat-Lösung (BODFORSS, *B.* **52**, 144). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 225—227° (unter geringer Zersetzung).

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-α-propylen, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-styryl-keton, 2.4.6-Trimethyl-ω-benzal-acetophenon*** $C_{18}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$.

β-Chlor-γ-oxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-α-propylen, ω-Chlor-2.4.6-trimethyl-ω-benzal-acetophenon $C_{18}H_{17}OCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus ω-Chlor-2.4.6-trimethyl-acetophenon (*Hptw. Bd. VII, S. 333*) und Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1461). — Prismen (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich.

3. ***1.1-Diphenyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{18}H_{18}O = (C_6H_5)_2C{<}\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-α'.α'-tetramethylen-äthylenglykol beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **396**, 232). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 99°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Benzophenon.

Semicarbazon $C_{19}H_{21}ON_3 = (C_6H_5)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (M., *A.* **396**, 233).

4. ***10-Oxo-9,9-diäthyl-9.10-dihydro-phenanthren, Diäthylphenanthron*** $C_{18}H_{18}O = \begin{smallmatrix}C_6H_4\cdot C(C_2H_5)_2\\ |\qquad\quad |\\ C_6H_4\cdot CO\end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. MEERWEIN, *A.* **396**, 249. — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-phenanthren (*Hptw. Bd. VI, S. 1030*) durch Einw. von etwas konz. Schwefelsäure in heißem Eisessig (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 253). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 65° (Z., T.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und heißem Eisessig (Z., T.). — Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein bei 105—106° schmelzender Kohlenwasserstoff (vielleicht 9.10-Diäthyl-phenanthren, vgl. Ergw. Bd. V, S. 339) (Z., T.).

5. ***9-Äthyl-9-propionyl-fluoren*** $C_{18}H_{18}O = \begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}{>}C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Diäthyl-α'.α'-diphenylen-äthylenglykol beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **396**, 244). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und CCl_4. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk oder bei der Einw. alkal. Reduktionsmittel 9-Äthyl-fluoren und Alkalipropionat (M., *A.* **396**, 244; **405**, 174). Durch Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung wurde einmal ein bei 105—106° schmelzender Kohlenwasserstoff (vielleicht 9.10-Diäthyl-phenanthren, vgl. Ergw. Bd. V, S. 339) erhalten (M., *A.* **405**, 174).

Semicarbazon $C_{19}H_{21}ON_3 = C_2H_5\cdot C_{13}H_8\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 236° (M., *A.* **396**, 244).

7. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O$.

1. ***γ-Oxo-α.η-diphenyl-α-heptylen, [δ-Phenyl-butyl]-styryl-keton*** $C_{19}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-[δ-phenyl-butyl]-keton, Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3723). — Blättchen (aus Methanol). F: 25°. Kp_{12}: 240°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***δ-Benzyl-δ-benzoyl-α-amylen, ω-Methyl-ω-allyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{19}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-benzyl-acetophenon durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Allyljodid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 829). — Kp_{17}: 205—208°.

3. ***γ-Oxo-α-phenyl-ε-p-tolyl-α-hexylen, [β-p-Tolyl-propyl]-styryl-keton, Benzalcurcumon*** $C_{19}H_{20}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Curcumon (S. 178) und Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Kalilauge in Alkohol (RUPE, LUKSCH, STEINBACH, *B.* **42**, 2520; vgl. R., WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 654). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106°.

4. ***1-Phenyl-1-benzoyl-cyclohexan*** $C_{19}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-β.β-pentamethylen-äthylenoxyd durch Destillation mit Zinkchlorid (MEERWEIN, *A.* **396**, 204 Anm. 1; **419**, 170). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 73—74°. Kp: 340—350°. — Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali auf 220—240° Benzoesäure und Phenylcyclohexan.

5. ***1.3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{19}H_{20}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **45**, 50). — Nadeln. F: 47°. Kp_{12}: 232—233°.

1.3-Dibrom-1.3-bis-[α-brom-benzyl]-cyclopentanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2)-tetrabromid $C_{19}H_{16}OBr_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)}>CO$ *(S. 495).* Liefert beim Kochen mit überschüssigem Natriumacetat oder Natriumäthylat in Alkohol oder mit Pyridin Dibenzalcyclopentanon zurück; durch Umsetzung mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol oder mit 2 Mol Natronlauge in verd. Alkohol entsteht eine gelbe bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 145°; durch Einw. von Kaliumacetat in Eisessig entsteht eine farblose bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 173—174° (Zers.) (HELLTHALER, *A.* **406**, 172).

8. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O$.

1. ***δ-Benzyl-δ-benzoyl-α-hexylen, ω-Äthyl-ω-allyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{20}H_{22}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Äthyl-ω-benzyl-acetophenon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Allyljodid in Benzol oder Toluol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 829). — Kp_{30}: 212—214°.

2. ***1-Phenyl-3-β-phenäthyl-cyclohexanon-(5)*** $C_{20}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 \text{———} CO}>CH_2$.

1.6-Dichlor-1-phenyl-3-[α.β-dichlor-β-phenyl-äthyl]-cyclohexanon-(5), Tetrachlorid des 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-ons-(5) $C_{20}H_{18}OCl_4 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CCl(C_6H_5)}{CH_2 \text{———} CO}>CHCl$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) und Chlor in Chloroform unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 557). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72—74°.

3. ***1.3-Dibenzyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{20}H_{22}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus 1.3-Dibenzal-cyclohexanon-(2) und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **45**, 50). — Spieße (aus Alkohol). F: 114°.

4. ***1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclopentanon-(3)*** $C_{20}H_{22}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3) und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1739). — Zähflüssig. Kp_{17}: 232—233°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther 1.2.4-Trimethyl-1.4-dibenzyl-cyclopentanon-(5).

5. ***10-Oxo-9.9-dipropyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dipropylphenanthron*** $C_{20}H_{22}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2}{C_6H_4\cdot CO}$. Zur Konstitution vgl. MEERWEIN, *A.* **396**, 249. — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dipropyl-9.10-dihydro-phenanthren *(Hptw. Bd. VI, S. 1030)* durch Einw. von konz. Schwefelsäure in heißem Eisessig (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 254). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 83°. — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor bei 200° nicht verändert.

9. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O$.

1. ***1.3-Dibenzyl-cycloheptanon-(2), Dibenzylsuberon*** $C_{21}H_{24}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus 1.3-Dibenzal-cycloheptanon-(2) und Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **45**, 51). — Zähflüssig. Kp_{28}: 261—262°.

2. *γ-Oxo-α-cyclohexyl-α.γ-diphenyl-propan, β-Cyclohexyl-β-phenyl-propiophenon* $C_{21}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Cyclohexylmagnesiumbromid (KOHLER, BURNLEY, *Am.* 43, 416). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° bis 122,5°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Aceton.

3. *γ-Oxo-γ-cyclohexyl-α.α-diphenyl-propan, Cyclohexyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton* $C_{21}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexylstyrylketon und Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, BURNLEY, *Am.* 43, 418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{17}: 250°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton.

10. **1.2.4-Trimethyl-1.4-dibenzyl-cyclopentanon-(5)** $C_{22}H_{26}O$ =

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \quad\ \ H_2C \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{array} \!\!>\! CO.$$

B. Aus 1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclopentanon-(3) durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* 158, 1739). — Prismen (aus Petroläther). F: 74°. Kp_{17}: 228°. — Gibt bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Xylol das Amid der β.γ.ε(oder β.δ.ε)-Trimethyl-α.ζ-diphenyl-hexan-β-carbonsäure.

11. **1-Methyl-4-isopropyl-2-benzhydryl-cyclohexanon-(3), 2-Benzhydryl-menthon** $C_{23}H_{28}O = (CH_3)_2CH \cdot HC\!<\!\begin{matrix} CO \cdot CH[CH(C_6H_5)_2] \\ CH_2 \text{———————} CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_3$.

a) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 139—140° *(S. 497)*. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Benzophenon (BOEDTKER, *C. r.* 154, 437).

b) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 136—137° bezw. 135—136° *(S. 498)*. *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 160,5—161,5° bezw. 159° bei der Einw. von aktivem Hydrochlorbenzalmenthon (S. 203) auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (B., *Bl.* [4] 17, 376). — Krystalle. F: 135—136°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Benzophenon (B., *C. r.* 154, 437).

c) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 160,5—161,5° bezw. 159° *(S. 498)*. *B.* Neben wenig 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 136—137° bezw. 135° bis 136° bei der Einw. von akt. Hydrochlorbenzalmenthon (S. 203) auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°.

d) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 156—157°. *B.* Aus dem linksdrehenden öligen 2-Benzal-menthon (S. 210) und Phenylmagnesiumbromid (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 379). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°. Kp_{18}: ca. 230°.

12. **1.3-Bis-[γ-phenyl-propyl]-cyclohexanon-(2)** $C_{24}H_{30}O$ =

$$H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix}\!>\!CO.$$

B. Aus 1.3-Dicinnamal-cyclohexanon-(2) und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* 45, 53). — Kp_{14}: 276—278° (B., Priv.-Mitt.).

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. **β-Oxo-α-diphenylen-äthylen, Diphenylenketen** $C_{14}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!:\!CO$.

Bis-[α-chlor-β-diphenylen-vinyl]-diimid $C_{28}H_{16}N_2Cl_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!:\!CCl \cdot N\!:\!N \cdot CCl\!:\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln einer benzolischen Lösung von Bis-[α.β-dichlor-β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin (Syst. No. 953) mit Quecksilber (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* 46, 2344). — Fast schwarze Nadeln (aus Benzol). F: 295°. Löslich in Xylol, Chloroform und Essigester in der Hitze, schwer in Eisessig, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert in Benzol bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig α.α; α'.α'-Bis-diphenylen-bernsteinsäure-dinitril und 9-Iminomethyl-fluoren (S. 259). Gibt bei der Einw. von Chlor Bis-[α.β-dichlor-β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin; reagiert analog mit Brom. Liefert mit Hydrazinhydrat in Benzol in der Hitze 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4034).

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O$.

1. *Oxo-diphenyl-propin, Phenyl-benzoyl-acetylen* $C_{15}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 498)*. B. Aus Benzoylbromid und Phenylacetylen-natrium in wasserfreiem Äther (André, *C. r.* 151, 76; *A. ch.* [8] 29, 562). Aus Phenyl-phenylacetylenyl-carbinol bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure (A., *C. r.* 151, 77; *A. ch.* [8] 29, 565). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1787,5 kcal/Mol (Moureu, André, *C. r.* 157, 896; *A. ch.* [9] 1, 124). Ultraviolettes Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: Stobbe, Ebert, *B.* 44, 1291. Dichte, Brechungsindex und magnetische Drehung einer alkoh. Lösung: M., Muller, Varin, *C. r.* 157, 681; *A. ch.* [9] 2, 277. — Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes α.β-Dibrom-α-phenyl-β-benzoyl-äthylen (Dufraisse, *C. r.* 158, 1692; *A. ch.* [9] 17, 141). Gibt mit 1 Mol Diäthylamin in Petroläther [α-Diäthylamino-benzal]-acetophenon; reagiert analog mit Benzylamin und Piperidin (A., *C. r.* 152, 525; *A. ch.* [8] 29, 569).

2. *3-Oxo-1-phenyl-inden, 1-Phenyl-inden-(1)-on-(3)* $C_{15}H_{10}O = C_6H_4<\substack{C(C_6H_5)\\CO}>CH$. B. In geringer Menge aus β.β-Diphenyl-hydracrylsäureäthylester bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (de Fazi, *G.* 49 II, 259). — Orangerotes Pulver. F: 69—71°. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Essigsäure 3-Phenyl-hydrindon-(1). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung.

Semicarbazon $C_{16}H_{13}ON_3 = C_{15}H_{10}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 2-Brom-3-phenylhydrindon-(1), Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (Kohler, Heritage, Burnley, *Am.* 44, 73). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Aceton). F: 212° (Zers.).

3. *3-Oxo-2-phenyl-inden, 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)* $C_{15}H_{10}O = C_6H_4<\substack{CH\\CO}>C \cdot C_6H_5$.

5-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden, 5-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_3<\substack{CH\\CO}>C \cdot C_6H_5$ *(S. 498)*. Scharlachrote Tafeln. F: 217° (Bakunin, Lanis, *G.* 41 II, 179). — Verhalten der Lösungen in organischen Lösungsmitteln im Sonnenlicht: B., L. Liefert bei der Ozonspaltung Benzoesäure, 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure und andere Produkte (B., Kossinova, *G.* 45 I, 164).

6-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden, 6-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_3<\substack{CH\\CO}>C \cdot C_6H_5$. Ist das *S. 499* als 4 (oder 6)-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden beschriebene Produkt (Bakunin, Angrisani, *G.* 45 I, 162). — Liefert bei der Ozonspaltung Benzoesäure, 4-Nitro-2-formyl-benzoesäure und andere Produkte (B., A., *G.* 45 I, 161).

7-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden, 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_3<\substack{CH\\CO}>C \cdot C_6H_5$ *(S. 499)*. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf festes 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) entsteht ein Dimeres (s. u.); bei der Belichtung von Lösungen in organischen Lösungsmitteln entsteht ein Gemisch verschiedener Polymeren (Bakunin, Lanis, *G.* 41 II, 169; B., Giordani, *G.* 46 II, 42). Gibt bei der Einw. von Ozon in Chloroform ein Ozonid, das bei der Spaltung durch Wasser, Alkohol oder Sodalösung Benzoesäure, 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure und andere Produkte, bei der Spaltung mit Barytwasser eine additionelle Verbindung aus äquimolekularen Mengen Benzoesäure und m-Nitro-benzoesäure und andere Produkte liefert (B., Angrisani, *G.* 45 I, 198).

Dimeres 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{30}H_{18}O_6N_2 = (C_{15}H_9O_3N)_2$. B. Aus festem 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) bei der Belichtung mit Sonnenlicht (Bakunin, Lanis, *G.* 41 II, 169; B., Giordani, *G.* 46 II, 43). — F: ca. 327°. — Entpolymerisiert sich bei der Destillation bei ca. 340° unter 80 mm Druck.

4. *10-Oxo-9-methylen-9.10-dihydro-anthracen, Methylen-anthron* $C_{15}H_{10}O = C_6H_4<\substack{CO\\C(:CH_2)}>C_6H_4$.

10-Oxo-9-dibrommethylen-9.10-dihydro-anthracen, Dibrommethylen-anthron $C_{15}H_8OBr_2 = C_6H_4<\substack{CO\\C(:CBr_2)}>C_6H_4$. B. Aus der Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (s. bei 10-Oxy-10-[β.γ-dibrom-propyl]-anthron-(9), Syst. No. 753) und mindestens 2 Mol Brom in CS_2 (Kondo, *B.* 43, 3186). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 167°. — Liefert bei der Einw. von Luft und Wasser Anthrachinon.

3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O$.

1. ***1-Oxo-2-benzal-hydrinden, 2-Benzal-indanon-(1), 2-Benzal-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 499)*. *B.* Beim Erwärmen des Hydrochlorids des 2-Benzal-hydrindon-(1)-imids in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (LEUCHS, RAUCH, *B.* **48**, 1539). — F: 113°.

2-Benzal-hydrindon-(1)-imid $C_{16}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C(:NH)}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man auf das Oxim des 2-Benzyl-hydrindons-(1) Acetylchlorid bei 0° einwirken läßt (LEUCHS, RAUCH, *B.* **48**, 1538). — $C_{16}H_{13}N + HCl$. Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Ändert die Farbe von 210° an unter allmählicher Zersetzung. Löslich in heißem Eisessig und in Wasser, sonst schwer löslich. Gibt beim Erwärmen mit Wasser 2-Benzal-hydrindon-(1). Wird beim Kochen mit verd. Alkohol zersetzt.

2. ***3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-inden, 2-Methyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3)*** $C_{16}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{CO}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von α-Methyl-β-phenyl-zimtsäure mit Thionylchlorid (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 67). Aus α-Methyl-β.β-diphenyl-hydracrylsäureäthylester bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (DE FAZI, *G.* **46** I, 257; *R. A. L.* [5] **24** II, 345). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 86—87° (R., ST., FIE.; DE FA.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther; weniger löslich in Petroläther (DE FA.; vgl. R., ST., FIE.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (R., ST., FIE.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure (R., ST., FIE.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine grüne, in der Wärme eine rote Färbung, mit konz. Salpetersäure in der Kälte eine rote Färbung (DE FA.). Liefert ein bei 107—109° schmelzendes Phenylhydrazon (DE FA.).

Oxim $C_{16}H_{13}ON = (C_6H_5)(CH_3)C_9H_4:N\cdot OH$. Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 199° bis 200° (DE FAZI, *G.* **46** I, 258; *R. A. L.* [5] **24** II, 346). Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote, mit kalter konzentrierter Salpetersäure eine rubinrote Färbung.

Semioxamazon $C_{18}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)(CH_3)C_9H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3) und Semioxamazid in siedendem Alkohol (DE FAZI, *G.* **46** I, 260; *R. A. L.* [5] **24** II, 348). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203—205°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, weniger löslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue, mit konz. Salpetersäure eine kirschrote Färbung.

Semicarbazon $C_{17}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)(CH_3)C_9H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Rotgelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 200—201° (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 67), 219—220° (DE FAZI, *G.* **46** I, 259; *R. A. L.* [5] **24** II, 347). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, weniger löslich in Petroläther (DE FA.; vgl. R., ST., FIE.). — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine blaue, mit konz. Salpetersäure eine kirschrote Färbung (DE FA.).

3. ***5-Formyl-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5)*** $C_{16}H_{12}O$ = [Formel: zwei Benzolringe verbunden über $C(CHO):CH\cdot CH_2$]. *B.* Aus 2.2′-Bis-[β.β-dimethoxy-äthyl]-diphenyl beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 215). — Blumenartig riechende Nadeln (aus Methanol). F: 108—109°. — Gibt mit CrO_3 in Essigsäure Phenanthrenchinon. Liefert mit Brom in Eisessig 5.6-Dibrom-5-formyl-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3).

4. ***9¹-Oxo-9-äthyl-phenanthren, 9-Acetyl-phenanthren*** $C_{16}H_{12}O$ = $\begin{array}{l}C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\\ C_6H_4\cdot CH\end{array}$. *B.* Aus Phenanthren und ca. 1,2 Mol Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 383). — Bläulich fluorescierende Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, weniger in Ligroin. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Phenanthrenchinon. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 180° bis 185° 9-Äthyl-phenanthren, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Methyl-phenanthryl-(9)-carbinol. Gibt beim Verreiben mit PCl_5 9-[α.α-Dichlor-äthyl]-phenanthren. Liefert beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium im Rohr auf 170—180° Phenanthrenessigsäure-(9) und Phenanthren-essigsäure-(9)-amid. — Liefert ein bei 181° schmelzendes Phenylhydrazon.

Oxim $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 80° (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 384).

4. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$.

1. *ε-Oxo-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien, α-Phenyl-δ-benzoyl-α.γ-butadien, Cinnamylidenacetophenon, Cinnamalacetophenon* $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 499)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 137. Thermische Analyse des Systems mit 2.4.6-Trinitro-toluol s. unten. Thermische Analyse der binären Systeme mit Acenaphthen (Eutektikum bei ca. 67°), mit β-Naphthol-äthyläther (Eutektikum bei ca. 29°) und Azobenzol: GIUA, *G.* **46** I, 295; mit Diphenylamin: GIUA, *G.* **47** I, 85. Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Refraktion in Chloroform: SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1483. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: STOBBE, *B.* **44**, 962. — Gibt in Benzol oder Chloroform bei Belichtung mit Sonnenlicht oder (in geringerer Menge) bei der Belichtung mit der Quarz-Quecksilberlampe das dimere Cinnamalacetophenon (s. u.); bei jahrelangem Aufbewahren eines Gemisches des dimeren und monomeren Cinnamalacetophenons mit Chloroform im zerstreuten Tageslicht bildete sich u. a. Isocinnamalacetophenon (s. u.) (STOBBE, RÜCKER, *B.* **44**, 870). Cinnamalacetophenon liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **45**, 51) oder in Aceton (STRAUS, *A.* **393**, 299) Phenyl-[δ-phenyl-butyl]-keton. Die beim Kochen von Cinnamalacetophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol neben anderen Produkten entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 124° ist 3-Phenyl-5-styryl-dihydroisoxazol (Syst. No. 4200) (CIUSA, TERNI, *R. A. L.* [5] **20** II, 30; *G.* **42** I, 446). Cinnamalacetophenon liefert mit 2 Mol Brom entgegen der Angabe von STAUDINGER (*C.* **1908** II, 945) nicht Tribrom-dihydrocinnamalacetophenon, sondern β.γ.δ.ε-Tetrabrom-α-oxo-α.ε-diphenyl-pentan (GIUA, *G.* **46** I, 292). Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Benzol oder von Oxalylchlorid α.ε-Dichlor-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien (STRAUS, *A.* **393**, 290). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und $FeCl_3$ in Essigsäure das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.6-Diphenyl-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2390) (DILTHEY, *B.* **50**, 1008); reagiert analog mit Essigsäureanhydrid und $SbCl_5$ (D.). Bildet mit Acetylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) und β-Oxy-β.ζ-diphenyl-δ-acetonyl-ε-hexylen-α-carbonsäure; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung entsteht nur die erste Verbindung (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 547, 552). Bildet mit Benzoylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge β-Oxy-β.ζ-diphenyl-δ-phenacyl-ε-hexylen-α-carbonsäure in geringer Menge (SCH., *Ar.* **254**, 553). Kondensiert sich mit Bromessigsäuremethylester in Benzol bei Gegenwart von Zink zu β-Oxy-β-phenyl-γ-cinnamal-buttersäuremethylester (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **43**, 488). Auf Zusatz von Salpetersäure (D: 1,4) zu der kirschroten Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt die Farbe in dunkelgelb um (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908).

$C_{17}H_{14}O + HNO_3$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und Salpetersäure (D: 1,4) bei 50° bis 55° (REDDELIEN, *B.* **45**, 2907). Dunkelkirschrotes, sehr zähes Öl. Wird durch Wasser langsam zersetzt. — $2C_{17}H_{14}O + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (PFEIFFER, *A.* **383**, 147). Bordeauxrote Krystalle. F: ca. 160° (Zers.). Löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform mit hellgelber Farbe; schwer löslich in Äther und kaltem Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{14}O + C_6H_3O_6N_3$. Citronengelbe Tafeln. F: 108° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitrotoluol $C_{17}H_{14}O + 2C_7H_5O_6N_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 87,5° (GIUA, *G.* **46** I, 294). Bildet Eutektika mit Cinnamalacetophenon bei ca. 75°, mit 2.4.6-Trinitro-toluol bei ca. 73°. Gibt mit Aceton und Ammoniak eine dunkelrote Färbung.

Dimeres Cinnamalacetophenon $C_{34}H_{28}O_2 = (C_{17}H_{14}O)_2$. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf Cinnamalacetophenon in Chloroform oder Benzol oder (in geringerer Menge) bei der Belichtung von Cinnamalacetophenon in Chloroform mit der Quarz-Quecksilberlampe (STOBBE, RÜCKER, *B.* **44**, 870). — Farblos. F: 192°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: ST., *B.* **44**, 962. — Bleibt bei der Belichtung in Chloroform-Lösung im wesentlichen unverändert (ST., R.). Geht bei der Vakuumdestillation oder beim Erhitzen mit Phenetol oder Phenylisocyanat im Rohr auf 140—180° in Isocinnamalacetophenon (s. u.) über (ST., R.).

Isocinnamalacetophenon $C_{17}H_{14}O$. *B.* Man setzt die Chloroform-Mutterlaugen, die man bei der Darstellung des dimeren Cinnamalacetophenons erhält, 4 Wochen der Einw. des direkten Sonnenlichtes aus und bewahrt sie dann $1^1/_2$ Jahre im zerstreuten Tageslicht auf (STOBBE, RÜCKER, *B.* **44**, 871). Aus dem dimeren Cinnamalacetophenon (s. o.) bei der Vakuumdestillation oder beim Erhitzen mit Phenetol oder Phenylisocyanat im Rohr auf 140—180° (ST., R., *B.* **44**, 872). — Gelb. F: 235°. Schwer löslich in Eisessig, Äther und Alkohol. — Verharzt bei der Belichtung in Chloroform-Lösung.

Dimethylacetal $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Chlor- oder aus γ-Chlor-ε-methoxy-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien beim Kochen mit Natriummethylat-

Lösung (STRAUS, *A.* **393**, 306, 308). — Prismen (aus Methanol). F: 60—60,5°. Kp_{18-20}: 216—218°. Leicht löslich außer in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure (ST.). Liefert durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol das Dimethylacetal des α-Oxo-α.ε-diphenyl-pentans (ST.). Wird von methylalkoholischer Schwefelsäure zu Cinnamalacetophenon verseift (ST.). Gibt mit Chlorwasserstoff, Phosphorpentachlorid oder Oxalylchlorid ε-Chlor-ε-methoxy-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien (ST., BLANKENHORN, *A.* **415**, 246).

ε-Chlor-ε-methoxy-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien $C_{18}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CCl(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. Verbindung mit Quecksilberchlorid $C_{18}H_{17}OCl + HgCl_2$. *B.* Auf Zusatz von $HgCl_2$ zu der aus Cinnamalacetophenon-dimethylacetal und PCl_5 in Benzol erhaltenen Lösung, beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Cinnamalacetophenon-dimethylacetal und $HgCl_2$ in Benzol oder auf Zusatz von Oxalylchlorid zu einem Gemisch aus Cinnamalacetophenon-dimethylacetal in Benzol und Quecksilberchlorid in Äther (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 246). Krystalle. F: ca. 110° (langsame Zersetzung). Spaltet bei 120° Methylchlorid ab. Liefert mit Natriummethylat-Lösung Cinnamalacetophenon-dimethylacetal. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

4.4′-Dichlor-cinnamalacetophenon $C_{17}H_{12}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-zimtaldehyd und 4-Chlor-acetophenon bei der Einw. von alkoh. Natriummethylat-Lösung (STRAUS, *A.* **393**, 311). Durch Einw. von Natriumchlorid-Lösung auf die Quecksilberchlorid-Verbindung des ε-Chlor-α.ε-bis-[4-chlor-phenyl]-α.γ-pentadiens (Ergw. Bd. V, S. 336) in Äther (ST., *A.* **393**, 328). Aus γ-Chlor-ε-methoxy-α.ε-bis-[4-chlor-phenyl]-α.γ-pentadien durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung und Erwärmen des Reaktionsproduktes (wohl Diacetal des 4.4′-Dichlor-cinnamalacetophenons) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (ST., *A.* **393**, 310). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 163—163,5°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Lagert in Schwefelkohlenstoff ca. 2 Mol Brom an unter Bildung einer bei 163—165° schmelzenden Verbindung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau und fluoresciert rot.

2. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α.δ-pentadien, Distyrylketon, Dibenzylidenaceton, Dibenzalaceton*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 500)*. Thermische Analyse des Systems mit Chloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 159. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure s. bei den additionellen Verbindungen (S. 279). Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Refraktion in Chloroform: SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1483. Absorptionsspektrum in Alkohol, Äther und Chloroform: STOBBE, *A.* **404**, 49; in Alkohol, Chloroform, in Chloroform in Gegenwart von $SnCl_4$, in Schwefelsäure und in Essigsäure + Schwefelsäure: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *C.* **1917** II, 357. Die Lösungen von Dibenzalaceton fluorescieren blaugrün (ST.).

Dibenzalaceton gibt bei der Belichtung in Eisessig-Lösung in Gegenwart von Uranylchlorid 1.3-Diphenyl-2.4-dicinnamoyl-cyclobutan und geringe Mengen einer bei 174° schmelzenden Verbindung (PRAETORIUS, KORN, *B.* **43**, 2744). Liefert mit Ozon in Chloroform ein gelbes Öl, das bei der Zersetzung mit Wasser Benzaldehyd, Benzoesäure und Mesoxaldialdehyd liefert (HARRIES, TÜRK, *A.* **374**, 351). Gibt bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol + Benzol α-Benzyl-α′-benzal-aceton (PAAL, *B.* **45**, 2226), beim Sättigen mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol Dibenzylaceton (Hauptprodukt), γ.ϑ-Dioxo-α.ε.ζ.κ-tetraphenyl-decan und γ.ϑ-Dioxo-α.ε.ζ.κ-tetraphenyl-α.ι-decadien(?) (BORSCHE, *B.* **45**, 48; B., WOLLEMANN, *B.* **45**, 3719). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung Dibenzylaceton (HALLER, *C. r.* **154**, 556; H., BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 404). Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor: METGE, vgl. HELLTHALER, *A.* **406**, 168. Liefert mit 2 Mol Hydrazinhydrat in ätherisch-alkoholischer Lösung die Verbindung $\left[C_6H_5 \cdot HC\begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH - \\ NH \cdot N \end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 3783) (KISHNER, Ж. **47**, 1824; *C.* **1916** II, 318). Bei der Einw. von überschüssigem Chlor in CCl_4 bei Zimmertemperatur entsteht Dibenzalacetontetrachlorid (HELLTHALER, *A.* **406**, 170; ARNDT, NACHTWEY, *B.* **59**, 1073). Liefert mit PBr_5 in CS_2 δ.ε-Dibrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, mit Bromwasserstoff und PBr_3 in CS_2 α.β.ε-Tribrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan; bei der Einw. von PBr_3 und nachfolgender Bromierung entsteht α.γ.δ.ε-Tetrabrom-α.ε-diphenyl-β-amylen (STRAUS, *A.* **374**, 181). Vereinigt sich in Gegenwart von Diäthylamin mit rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) zu γ-Oxo-ε-[4-methyl-cyclohexanon-(2)-yl]-α.ε-diphenyl-α-amylen (STOBBE, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **86**, 272). Gibt mit Acetylaceton bei Gegenwart von wenig Piperidin 2-Phenyl-4-styryl-1-acetyl-cyclohexanol-(4)-on-(6) und 2-Phenyl-4-styryl-1-acetyl-cyclohexen-(4)-on-(6); reagiert analog mit Benzoylaceton (BORSCHE, *A.* **375**, 169). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 120. Zur Einw. von

Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure vgl. v. LIEBIG, *A.* **405**, 193. Dibenzalaceton liefert mit Malonester bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α.α-dicarbonsäurediäthylester; reagiert analog mit Benzoylessigester (BORSCHE, *A.* **375**, 171). Liefert mit Methylamin in Alkohol N-Methyl-α.α'-diphenyl-γ-piperidon (Syst. No. 3187) (J. D. RIEDEL, D. R. P. 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1025). Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol nicht Dibenzalaceton-phenylhydrazon (MINUNNI, *G.* **29** II, 398; RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1179), sondern 1.5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin (Syst. No. 3488) (STR., *B.* **51**, 1457 Anm. 4, 1468). Gibt bei Behandlung mit einer äther. Lösung von Triphenylmethylnatrium unter Stickstoff und nachfolgendem Schütteln mit Wasser und Luft Triphenylmethylperoxyd und eine Verbindung $C_{34}H_{28}O$ (s. u.) (SCHLENK, OCHS, *B.* **49**, 612). — Dibenzalaceton löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (PFEIFFER, *A.* **383**, 114; REDDELIEN, *B.* **45**, 2908), die auf Zusatz von konz. Salpetersäure in gelb umschlägt (R.). Liefert ein bei 173° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon (STRAUS, *B.* **51**, 1469).

$C_{17}H_{14}O + HNO_3$. *B.* Aus Dibenzalaceton und Salpetersäure (D: 1,4) bei 50—55° (REDDELIEN, *B.* **45**, 2906). Orangefarbene Krystalle. F: 48—49°. Zersetzlich. — $2C_{17}H_{14}O + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (PFEIFFER, *A.* **383**, 145). Orangegelber Niederschlag mit 1 Mol Benzol; gibt im Exsiccator das Benzol ab und färbt sich dabei tieforange. F: 188° (benzolfrei) (Zers.). Löslich in viel wasserfreiem Äther oder Benzol mit hellgelber Farbe; fast unlöslich in Petroläther. Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindungen mit Trichloressigsäure $C_{17}H_{14}O + C_2HO_2Cl_3$ *(S. 503)*. Thermische Analyse der Gemische mit Dibenzalaceton und Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 158. — $C_{17}H_{14}O + 2C_2HO_2Cl_3$(?) (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 86,5° (K., G.).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{14}O + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 125° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Alkohol oder Benzol (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 240). Orangefarbene Krystalle. F: 113—114°. Unlöslich in Äther und Chloroform. Wird von Wasser und verd. Natronlauge langsam zersetzt.

Verbindung $C_{34}H_{28}O$. Ist vielleicht als Tristyryl-cinnamoyl-methan $(C_6H_5\cdot CH:CH)_3C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ oder als Tetrastyryläthylenoxyd $(C_6H_5\cdot CH:CH)_2C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}C(CH:CH\cdot C_6H_5)_2$ zu formulieren (SCHLENK, OCHS, *B.* **49**, 612). — *B.* Aus Dibenzalaceton beim Behandeln mit einer äther. Lösung von Triphenylmethylnatrium unter Stickstoff und nachfolgenden Schütteln mit Wasser und Luft (SCH., O.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 167—168°.

Semicarbazon des Dibenzalacetons $C_{18}H_{17}ON_3 = (C_6H_5\cdot CH:CH)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dibenzalaceton und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (KNÖPFER, *M.* **32**, 764). — Nadeln. F: 187—190°. Löslich in Alkohol.

4-Chlor-dibenzalaceton $C_{17}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und Benzalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 256). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

Bis-[2-chlor-benzal]-aceton, 2.2'-Dichlor-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-benzaldehyd und Aceton mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (STRAUS, *B.* **51**, 1472). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 125°. — Vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-5-[2-chlor-phenyl]-3-[2-chlor-styryl]-pyrazolin. Liefert ein bei 145° schmelzendes p-Brom-phenylhydrazon.

Bis-[4-chlor-benzal]-aceton, 4.4'-Dichlor-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH:CH)_2CO$ *(S. 505)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 121. 4.4'-Dichlor-dibenzalaceton vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-5-[4-chlor-phenyl]-3-[4-chlor-styryl]-pyrazolin (STRAUS, *B.* **51**, 1472). Liefert ein bei 183° schmelzendes p-Brom-phenylhydrazon (STR.).

***α.α'*-Dichlor-*α.α'*-dibenzal-aceton, Dibenzaldichloraceton** $C_{17}H_{12}OCl_2 = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalacetontetrachlorid beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (HELLTHALER, *A.* **406**, 171). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111° bis 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellrote Färbung.

***α*-Brom-*α.α'*-dibenzal-aceton, Dibenzalbromaceton** $C_{17}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalacetondibromid beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (HELLTHALER, *A.* **406**, 158). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 66°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, Äther, Eisessig und

Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer oder alkalischer Lösung Benzaldehyd. Liefert mit 1 Mol Brom in CCl_4 β.δ.ε-Tribrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, mit 2 Mol Brom in CCl_4 α.β.β.δ.ε-Pentabrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan. Gibt beim Kochen mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge ω-Cinnamoyl-acetophenon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

α.α'-Dibrom-α.α'-dibenzal-aceton, Dibenzaldibromaceton $C_{17}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalacetontetrabromid beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol oder bei der Einw. von Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (Hellthaler, *A.* **406**, 164). Aus β.δ.ε-Tribrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen oder α.β.β.δ.ε-Pentabrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (H., *A.* **406**, 167). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 97—97,5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzaldehyd, Benzoesäure und Oxalsäure. Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor in 1.2-Diphenyl-cyclopentan vom Schmelzpunkt 46° über. Liefert mit 1 Mol Brom in CCl_4 β.δ.δ.ε-Tetrabrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbliche Färbung, die beim Aufbewahren in Hellbraun umschlägt.

3-Nitro-dibenzalaceton $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Benzalaceton und 3-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei höchstens 18° (Kauffmann, Burckhardt, *B.* **46**, 3813). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 140°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

3. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O$ = $\begin{matrix}H_2C-C(C_6H_5)\\OC-\!-\!-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (identisch mit dem Präparat von Japp, *S. 507*). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessig-Lösung von 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und Benzaldehyd entsteht 1.2-Diphenyl-3.5-dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (Ruhemann, Levy, *Soc.* **103**, 557). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und Salicylaldehyd bildet sich die Verbindung $C_{31}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2688) (R., L., *Soc.* **103**, 559); reagiert analog mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (R., L.). Liefert mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4)-oxalylsäure-(3)-äthylester (R., L.). Kondensiert sich mit p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Kalilauge zu 3.5-Bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (Syst. No. 1769) (Hauptprodukt) und 3.4.5-Tris-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1) (Syst. No. 1769) (R., Naunton, *Soc.* **101**, 44); bei analoger Einw. von p-Nitroso-diäthylanilin wurde nur 3.4.5-Tris-[4-diäthylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1) isoliert (R., L., *Soc.* **103**, 560).

$$\begin{matrix} & C_6H_5\cdot C:C\cdot C_6H_5 & \\ HC= & C\quad C & =CH \\ | & \diagdown\ \diagup & | \\ C_6H_4-O- & C & -O-C_6H_4 \end{matrix}$$

4. ***3-Oxo-1-methyl-2-benzal-hydrinden, 1-Methyl-2-benzal-indanon-(3), 3-Methyl-2-benzal-hydrindon-(1)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)\\CO\end{matrix}\!>\!C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-hydrindon-(1) und Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **46**, 3045; v. B., Priv.-Mitt.). — Schwach gelb. F: 88—89°.

6-Nitro-3-methyl-2-benzal-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}O_3N$ = $O_2N\cdot C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)\\CO\end{matrix}\!>\!C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-3-methyl-hydrindon-(1) und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. Braun, Heider, *B.* **49**, 1277). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131—132°.

5. ***3-Oxo-2-äthyl-1-phenyl-inden, 2-Äthyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_5)\\CO\end{matrix}\!\!\geqslant\!C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-β.β-diphenyl-hydracrylsäureäthylester und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (de Fazi, *G.* **45** II, 148; *R. A. L.* [5] **24** II, 154). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, weniger löslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine grüne, in der Hitze eine rote Färbung. Gibt mit konz. Salpetersäure in der Kälte eine rote Färbung. Liefert ein bei 136—138° schmelzendes Phenylhydrazon.

Oxim $C_{17}H_{15}ON = C_{17}H_{14}:N\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183° (de Fazi, *G.* **45** II, 149; *R. A. L.* [5] **24** II, 155). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

Semicarbazon $C_{18}H_{17}ON_3 = C_{17}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199° (de Fazi, *G.* **45** II, 150; *R. A. L.* [5] **24** II, 347). — Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger in Petroläther. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine blaue, mit kalter konzentrierter Salpetersäure eine kirschrote Färbung.

5. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O$.

1. *ε-Oxo-α.ζ-diphenyl-α.γ-hexadien, α-Phenyl-α'-cinnamal-aceton* $C_{18}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylaceton und Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, W. MEYER, *B.* **43**, 1866). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

2. *ε-Oxo-α-phenyl-ε-p-tolyl-α.γ-pentadien, 4-Methyl-ω-cinnamal-acetophenon* $C_{18}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 507).* Liefert mit Acetylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-p-Tolyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) und β-Oxy-ζ-oxo-β-p-tolyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 563); mit Benzoylaceton entsteht unter denselben Bedingungen in sehr geringer Menge β-Oxy-ζ-oxo-ζ-phenyl-β-p-tolyl-δ-styryl-hexan-α-carbonsäure neben viel Benzoesäure (SCH.).

S. 507, Z. 8 v. u. statt „Methyl-p-tolyl-keten" lies „Methyl-p-tolyl-keton".

3. *1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)* $C_{18}H_{16}O = HC\!<\!{C(C_6H_5)\cdot CH_2 \atop CO\text{——}CH_2}\!>\!CH\cdot C_6H_5$ *(S. 507).* *B.* Aus Benzalacetophenon und Acetylaceton oder Benzoylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 554, 565, 566). Aus 2.6-Diphenyl-cyclohexanol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 971). — F: 88—89° (D., v. F.).

4. *1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(1)* $C_{18}H_{16}O = {C_6H_5\cdot C\text{—}CH_2 \atop C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\text{—}CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Aus α.δ-Dibenzoyl-butan beim Kochen mit Natriumamid in Benzol oder mit Natriumalkoholat-Lösung, neben 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(5) und anderen Produkten (BAUER, *C. r.* **155**, 289; *A. ch.* [9] **1**, 346, 357). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 53°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Dichte und Brechungsindices der Lösungen in Toluol: B., *A. ch.* [9] **1**, 357. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung ca. je 1 Mol Benzoesäure und γ-Benzoyl-buttersäure (B., *C. r.* **155**, 289; *A. ch.* [9] **1**, 358). Addiert kein Brom in Chloroform (B., *A. ch.* [9] **1**, 357). Gibt mit Natriumamid in siedendem Benzol 1-Phenyl-cyclopenten-(1), Benzamid und 2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-amid (B., *C. r.* **156**, 1684; *A. ch.* [9] **1**, 361).

5. *1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(5)* $C_{18}H_{16}O = {C_6H_5\cdot C\text{==}CH \atop C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{—}CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Aus α.δ-Dibenzoyl-butan beim Kochen mit Natriumamid in Benzol oder mit Natriumalkoholat-Lösung, neben 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(1) und anderen Produkten (BAUER, *C. r.* **155**, 289; *A. ch.* [9] **1**, 346, 349). — Nadeln (aus Äther). F: 98°. Löslich in Benzol und warmem Alkohol, schwer löslich in Äther. Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Toluol: B., *A. ch.* [9] **1**, 349. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlösung ca. 1 Mol Bernsteinsäure und ca. 2 Mol Benzoesäure. Addiert zwei Atome Brom in Chloroform; das Reaktionsprodukt spaltet in Chloroform das Brom teilweise als Bromwasserstoff wieder ab. Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Benzol 1-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-cyclopenten-(2) (B., *C. r.* **156**, 1471; *A. ch.* [9] **1**, 353).

6. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O$.

1. *1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(1)* $C_{19}H_{18}O = H_2C\!<\!{CH_2\cdot C(C_6H_5) \atop CH_2\text{——}CH_2}\!>\!C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.ε-Dibenzoyl-pentan bei der Einw. von 1 Mol Natriumamid in siedendem Toluol, neben 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(6) (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 380). — Prismen (aus Äther). Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 91—92°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, sehr wenig löslich in Petroläther. Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Toluol: B. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig bei 60° eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_3$ (s. u.) und eine Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$ (s. u.). Reagiert nicht mit wäßriger oder acetonischer $KMnO_4$-Lösung, Brom-Lösung und Semicarbazid. Gibt bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Toluol 1-Phenyl-cyclohexen-(1), Benzamid und 2-Phenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-amid.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(1) bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig bei 60° (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 386). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 121,5°.

Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$. *B.* Durch Oxydation von 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(1) mit CrO_3 in Eisessig bei 60° (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 386). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 159°.

2. *1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(6)* $C_{19}H_{18}O = H_2C\!<\!{CH:C(C_6H_5) \atop CH_2\text{——}CH_2}\!>\!CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (wohl identisch mit 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen, *S. 508*). — *B.* Aus α.ε-Dibenzoyl-pentan bei der Einw. von 1 Mol Natriumamid in siedendem Toluol, neben 1-Phenyl-2-benzoyl-

cyclohexen-(1) (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 388). Aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 0° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 180° (B., *A. ch.* [9] 1, 392). — Nadeln (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 110°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Äther. Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Toluol: B. — Addiert Brom langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Reagiert nicht mit $KMnO_4$ in Aceton. Bildet kein Semicarbazon. Gibt bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Toluol ein Natriumderivat, das bei der Einw. von Wasser das Ausgangsmaterial zurückliefert.

3. ***1-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-cyclopenten-(2)*** $C_{19}H_{18}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CH:C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(5) bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Benzol (BAUER, *C. r.* 156, 1471; *A. ch.* [9] 1, 353). — Kp_{23}: 223—224°. — Wird von kalter $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Reagiert mit Brom in Chloroform. Liefert bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol 1-Methyl-2-phenyl-cyclopenten-(2), Benzamid und 1-Methyl-2-phenyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-amid.

4. ***1-Methyl-3-phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(2)*** oder ***1-Methyl-3-phenyl-4-benzoyl-cyclopenten-(3)*** $C_{19}H_{18}O$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_3)\\ C_6H_5\cdot C\text{——}CH_2\end{matrix}>CH_2$ oder $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-α.δ-dibenzoyl-butan (aus rechtsdrehender β-Methyl-adipinsäure) bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 374). — Gelbe Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 55°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Ist sehr schwach linksdrehend. — Wird von $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Reagiert nicht mit Brom in Chloroform.

7. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O$.

1. ***1-Phenyl-3-β-phenäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** oder ***1-Phenyl-3-styryl-cyclohexanon-(5)*** $C_{20}H_{20}O$ = $HC<\begin{matrix}C(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $H_2C<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

1-Phenyl-3-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) oder **1.6-Dibrom-1-phenyl-3-styryl-cyclohexanon-(5)** $C_{20}H_{18}OBr_2$ = $HC<\begin{matrix}C(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ oder $BrHC<\begin{matrix}CBr(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) und 1 Mol Brom in Chloroform (SCHOLTZ, *Ar.* 254, 557). — Nadeln (aus Eisessig). F: 167°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge eine Verbindung $C_{20}H_{16}O$ vom Schmelzpunkt 181°.

x-Brom-1-phenyl-3-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) oder **1.6.x-Tribrom-1-phenyl-3-styryl-cyclohexanon-(5)** $C_{20}H_{17}OBr_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) und 2 Mol Brom in Chloroform (SCHOLTZ, *Ar.* 254, 557). — Tafeln (aus Eisessig). F: 204°. Unlöslich in Alkohol.

2. ***1-Äthyl-2.4-diphenyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_{20}H_{20}O$ = $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Äthyl-2.6-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit verd. Mineralsäure (DIECKMANN, *B.* 45, 2702). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Semicarbazon $C_{21}H_{23}ON_3$ = $C_2H_5\cdot(C_6H_5)_2C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 205° (DIECKMANN, *B.* 45, 2702).

3. ***1-Äthyl-2.4-diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)*** $C_{20}H_{20}O$ = $C_2H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-2.4-diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit Bromwasserstoff in Eisessig (DIECKMANN, *B.* 45, 2703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

Semicarbazon $C_{21}H_{23}ON_3$ = $C_2H_5\cdot(C_6H_5)_2C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 208—209° (DIECKMANN, *B.* 45, 2703).

8. **1.7.7-Trimethyl-3-[α-naphthyl-methylen]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[α-Naphthyl-methylen]-d-campher, α-[α-Naphthyl-methylen]-d-campher** $C_{21}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlormethylen-d-campher und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 44). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—99,5°. $Kp_{13,5}$: 253—254°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: +353,6° (in Benzol; p = 10); optische Drehung in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., I.; R., *A.* **409**, 332.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH———C:CH\cdot C_{10}H_7 \end{array}$$

9. **Keton** $C_{22}H_{24}O$, s. die nebenstehenden Formeln. *B.* In sehr geringer Menge aus der Verbindung $C_{22}H_{22}O_2$ (Syst. No. 755) bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 421). — Rote Krystalle (aus Eisessig oder aus Benzol + Ligroin). F: 192—193° (Zers.).

10. **1.7.7-Trimethyl-3-benzhydryl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzhydryl-d-campher, Diphenylcamphomethan** $C_{23}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH———CH\cdot CH(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Diphenylcamphomethan vom Schmelzpunkt 136—137° *(S. 510). B.* Aus 3-Benzal-d-campher und Phenylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, SILBERSTROM, *A.* **414**, 108). — Prismen (aus Alkohol). F: 135,5—136,5°. Kp_{12}: 225°. $[\alpha]_D^{20}$: +19,9° (in Benzol; p = 10). Optisches Drehungsvermögen in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., S. Absorptionsspektrum in Benzol: R., S., *A.* **414**, 105.

11. **1.7.7-Trimethyl-3.3-dibenzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3.3-Dibenzyl-d-campher** $C_{24}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Benzyl-d-campher bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Benzylchlorid in siedendem Toluol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 758; *A. ch.* [9] **9**, 219). — Tetragonale Prismen (aus Äther). F: 103°. Kp_{12}: 255°. Löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +103° 24′ (in Alkohol; c = 1,2), + 102° 7′ (in Alkohol; c = 1,6). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3.3-Dibenzyl-borneol. Gibt beim Erhitzen mit Natriumamid in Xylol auf 180° rechtsdrehendes 1.2.2-Trimethyl-3-dibenzylmethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid. Bildet kein Oxim.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH———C(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \end{array}$$

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. **1 (oder 2)-Oxo-3.4-benzo-acenaphthen, Aceanthrenon** $C_{16}H_{10}O$, s. nebenstehende Formeln.

2.2 (oder 1.1)-Dichlor-1 (oder 2)-oxo-3.4-benzo-acenaphthen, Dichloraceanthrenon $C_{16}H_8OCl_2$. *B.* Aus Aceanthrenchinon beim Kochen mit 1 Mol PCl_5 in Phosphoroxychlorid (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 853). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 182—184°.

2. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O$.

1. *α-Benzoyl-naphthalin, Phenyl-α-naphthyl-keton* $C_{17}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ *(S. 510). B.* Aus α-Naphthoesäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad (REDDELIEN, *B.* **46**, 2722 Anm. 2). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Phenylmagnesiumbromid und α-Naphthylmagnesiumbromid auf Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 383). Neben Phenyl-β-naphthyl-keton aus Benzoylchlorid und Naphthalin in Gegenwart von P_2O_5 bei 180—200° (LECHER, *B.* **46**, 2667; D. R. P. 281802; *C.* **1915** I, 281; *Frdl.* **12**, 171). Entsteht aus Naphthalin und Benzoylchlorid ohne Bei-

mengung des β-Isomeren, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 bei 0° vor sich gehen läßt (CAILLE, C. r. **158**, 393). — F: 75,5—76°; Kp_8: 222° (COHEN, R. **38**, 120). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol Phenyl-α-naphthyl-carbinol (Co., R. **38**, 120). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in kaltem Eisessig entsteht in geringer Ausbeute α.α'-Diphenyl-α.α'-di-naphthyl-(1)-äthylenglykol (Co., R. **38**, 120). Gibt mit $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ bei 60—150° oder mit $FeCl_3$ bei 100—120° Benzanthron (SCHOLL, D. R. P. 239761; C. **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682; SCH., SEER, A. **394**, 143). Bei der Einw. von Zink auf Phenyl-α-naphthyl-keton und Bromessigsäureäthylester in Benzol entsteht β-Phenyl-β-[α-naphthyl]-hydracrylsäure-äthylester (DE FAZI, G. **49** I, 247).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{12}O+C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 89° (SUDBOROUGH, Soc. **109**, 1345).

Imid $C_{17}H_{13}N = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Zersetzung des aus Benzonitril und α-Naphthylmagnesiumbromid entstehenden Reaktionsproduktes mit einem Gemisch von Eis und Ammoniumchlorid (MOUREU, MIGNONAC, C. r. **156**, 1806; A. ch. [9] **14**, 339). — F: 68—69°. $Kp_{4,5}$: 181,5°. — $C_{17}H_{13}N+HCl$.

Oxime $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_{10}H_7$ *(vgl. S. 511).*

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol bei 135—140° (BETTI, POCCIANTI, R. A. L. [5] **23** I, 343; G. **45** I, 374). Aus der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BET., P., R. A. L. [5] **23** I, 344; G. **45** I, 376). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161° (BET., P.). — Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Äther α-Naphthoesäureanilid (BET., BECCIOLINI, G. **45** II, 223).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und Hydroxylamin in verd. Alkohol bei 130—140° (BETTI, POCCIANTI, R. A. L. [5] **23** I, 342; G. **45** I, 374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127° (BET., P.). — Wird bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in die höherschmelzende Form (s. o.) umgelagert (BET., P.). Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Äther Benzoesäure-α-naphthylamid (BET., BECCIOLINI, G. **45** II, 221).

2. ***β-Benzoyl-naphthalin, Phenyl-β-naphthyl-keton*** $C_{17}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ *(S. 511).* *B.* Neben Phenyl-α-naphthyl-keton aus Benzoylchlorid und Naphthalin in Gegenwart von P_2O_5 bei 180—200° (LECHER, B. **46**, 2667; D. R. P. 281802; C. **1915** I, 281; *Frdl.* **12**, 171). — Kp_8: 225° (COHEN, R. **38**, 120).

Oxime $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_{10}H_7$.

a) Höherschmelzende Form (Präparat von Kegel) *(S. 512).* *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-keton und Hydroxylamin in saurer Lösung; in neutraler oder alkalischer Lösung tritt daneben die niedrigerschmelzende Form auf (POCCIANTI, G. **45** II, 114; R. A. L. [5] **24** I, 1135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. — Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Äther β-Naphthoesäureanilid.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Alkohol). F: 157° (POCCIANTI, G. **45** II, 115; R. A. L. [5] **24** I, 1135). — Gibt bei der Einw. von PCl_5 in Äther Benzoesäure-β-naphthylamid. Wird durch siedende verdünnte wäßrig-alkoholische Salzsäure nicht angegriffen.

3. ***4.5; 6.7-Dibenzo-indanon-(2), 1.2-Diphenylen-cyclopenten-(1)-on-(4)*** $C_{17}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt dem im *Hptw. Bd. X, S. 981* als Verbindung $C_{17}H_{12}O$ beschriebenen Produkt zu; vgl. BESCHKE, A. **398**, 270, 284. — Blättchen (aus Eisessig). F: 219°.

[Formel: zwei Benzolringe an C=C, mit CH_2—CO—CH_2]

Oxim $C_{17}H_{13}ON = C_{17}H_{12}:N\cdot OH$. Bräunliche Krystalle. F: 258° (Zers.) (BESCHKE, A. **398**, 284). — Wird bei längerem Kochen mit Eisessig zersetzt.

3. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O$.

1. ***1-o-Toluyl-naphthalin, o-Tolyl-α-naphthyl-keton*** $C_{18}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphthalin und o-Toluylsäurechlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ in der Kälte (SCHOLL, SEER, A. **394**, 145). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Kp: 365—375°. Leicht löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 120—130° 5-Methyl-benzanthron.

2. ***1-m-Toluyl-naphthalin, m-Tolyl-α-naphthyl-keton*** $C_{18}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphthalin und m-Toluylsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 in der Kälte (SCHOLL, SEER, A. **394**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Ziemlich löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Einw. von $AlCl_3$ bei 140° 6-Methyl-benzanthron (SCH., S.; SCH., D. R. P. 239761; C. **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 683). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (SCH., S.).

3. ***1-p-Toluyl-naphthalin, p-Tolyl-α-naphthyl-keton*** $C_{18}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphthalin und p-Toluylsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 in der Kälte (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 147). — F: 85°. — Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° 7-Methyl-benzanthron.

4. ***1-Oxo-2-[hydrindyliden-(1)]-hydrinden, 2-[Hydrindyliden-(1)]-hydrindon-(1), Anhydro-bis-α-hydrindon*** $C_{18}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 513)*. *B.* Aus α-Hydrindon bei der Einw. von Natriumcyanessigester in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 150). — F: 143°.

5. ***2-Oxo-1-[hydrindyliden-(2)]-hydrinden, 1-[Hydrindyliden-(2)]-hydrindon-(2), Anhydro-bis-β-hydrindon*** $C_{18}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 513)*. *B.* Bei der Kondensation von β-Hydrindon mit Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 156). — F: 176°. Sehr wenig löslich in siedendem 95%igem Alkohol.

4. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$.

1. ***ε-Oxo-α.η-diphenyl-α.γ.ζ-heptatrien, Benzyliden-cinnamyliden-aceton, Benzal-cinnamal-aceton*** $C_{19}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 513)*. Molekularrefraktion in Chloroform: SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1483. — Liefert mit Hydroxylamin ein Hydroxylaminooxim $C_{19}H_{20}O_2N_2$ (Syst. No. 1938) (CIUSA, BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 59; *G.* **41** I, 151). Liefert mit $FeCl_3$ ein braunrotes, in Lösung stark gelb fluorescierendes Eisensalz (das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2-Phenyl-6-styryl-pyroxoniumchlorids?) (DILTHEY, *B.* **50**, 1009). Liefert mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin, wenn man die Reaktion durch Erhitzen einleitet, 2-Phenyl-4-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester; wird in alkoh. Lösung erhitzt, so entsteht 2-Phenyl-4-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (BORSCHE, *A.* **375**, 179). — Liefert ein bei 111—112° schmelzendes Phenylhydrazon (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2701) und ein bei 185° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon (C., BE., *G.* **41** I, 151). — $C_{19}H_{16}O + HClO_4$. Bordeauxrote, grünlichglänzende Nadeln. F: 156—163° (Zers.) (PFEIFFER, *A.* **412**, 320). — $2C_{19}H_{16}O + SnCl_4$. Kupferrote Blättchen (aus Benzol). F: 171° (PFEIFFER, *A.* **412**, 316). Leicht löslich in Eisessig, die Lösung ist orangestichig gelb; die Lösung in Benzol ist gelb. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft und beim Kochen mit Wasser.

2. ***1.3-Dibenzyliden-cyclopentanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2)*** $C_{19}H_{16}O = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \\ | \\ H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > CO$ *(S. 513)*. Liefert bei der Belichtung mit Sonnenlicht in Eisessig in Gegenwart von Uranylchlorid eine bei 248° schmelzende Verbindung (PRAETORIUS, KORN, *B.* **43**, 2746). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 1.3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2) (BORSCHE, *B.* **45**, 50). — Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure gelb (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908).

3. ***β-Phenäthyl-α-naphthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-naphthyl]-propan, ω-Benzyl-α-acetonaphthon*** $C_{19}H_{16}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Styryl-α-naphthyl-keton bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (ALBRECHT, *M.* **35**, 1498). — Plättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 93°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen braunrot.

Oxim $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 120° (ALBRECHT, *M.* **35**, 1499).

[α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-α-naphthyl-keton $C_{19}H_{14}OBr_2 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Styryl-α-naphthyl-keton und Brom in Chloroform oder Eisessig (ALBRECHT, *M.* **35**, 1497). — Nadeln (aus Benzol). F: 173° (Zers.). — Wird durch Spuren von Alkali gespalten. Wird von siedendem Alkohol kaum angegriffen.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem Öl, das neben Styryl-α-naphthyl-keton aus Methyl-α-naphthyl-keton und Benzaldehyd entsteht, durch Einw. von Brom in Chloroform oder Eisessig (ALBRECHT, *M.* **35**, 1505). — Stäbchen (aus Benzol). F: 170°. — Verhält sich gegen siedenden Alkohol und Alkali wie die höherschmelzende Form.

4. ***6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(2 oder 3)-on-(7)*** $C_{19}H_{16}O$ = $HC\cdot CH_2\cdot CH—C(C_6H_5)_2$ / $HC——CH—CO$ oder $HC\cdot CH_2\cdot CH—CO$ / $HC——CH—C(C_6H_5)_2$. Diese Konstitution kommt der *S. 472* beschriebenen Verbindung $C_{19}H_{16}O$ zu (STAUDINGER, *B.* **44**, 524; ST., SUTER, *B.* **53**, 1094, 1102; vgl. indessen DIELS, ALDER, *A.* **478**, 142). — Zerfällt beim Erhitzen auf 160—180° unter 15 mm Druck in Diphenylketen und Cyclopentadien (ST., *B.* **44**, 531).

5. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{20}H_{18}O$ = $H_2C<{CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \atop CO——CH}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit Essigsäure und Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **375**, 167). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°.

2. ***1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{20}H_{18}O$ = $H_2C<{CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \atop CO——CH}>C\cdot C_6H_5$ *(S. 514)*. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und Acetylaceton in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 552) oder in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCH., *Ar.* **254**, 556). — Leicht löslich in heißem Alkohol. — Lagert 2 Atome Brom an; mit mehr Brom entsteht unter Bromwasserstoff-Entwicklung die Verbindung $C_{20}H_{17}OBr_3$ (S. 282); lagert 4 Atome Chlor an.

Oxim $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot(C_6H_5)C_6H_6:N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 556).

Semicarbazon $C_{21}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot(C_6H_5)C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 556).

3. ***1.3-Dibenzyliden-cyclohexanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclohexanon-(2)*** $C_{20}H_{18}O$ = $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ *(S. 514)*. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 1.3-Dibenzyl-cyclohexanon-(2) (BORSCHE, *B.* **45**, 50). Liefert mit Natrium-cyanacetamid in Alkohol die Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (s. u.) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1365). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot; auf Zusatz von konz. Salpetersäure schlägt die Farbe nach Gelb um (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908).

Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$. *B.* Aus 1.3-Dibenzal-cyclohexanon-(2) und Natrium-cyanacetamid in Alkohol (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1365). — Prismen (aus Essigsäure). F: 262—263° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° eine Verbindung $C_{23}H_{21}ON$ vom Schmelzpunkt 248—249°.

4. ***1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclopentanon-(3), 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3)*** $C_{20}H_{18}O$ = $C_6H_5\cdot CH:C—CO—C:CH\cdot C_6H_5$ / $H_2C——CH\cdot CH_3$. Inaktive Form. *B.* analog der aktiven Form *(Hptw., Bd. VII, S. 515)* (WALLACH, *A.* **394**, 371). — F: 157° (W.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol 1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclopentanon-(3) (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1739).

1-Methyl-2.4-bis-[3-nitro-benzal]-cyclopentanon-(3) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_5H_5O$. Inaktive Form. *B.* analog der aktiven Form *(Hptw. Bd. VII, S. 515)* (WALLACH, *A.* **394**, 371). — F: 174°.

5. ***2.4-Diphenyl-bicyclo-[1.2.3]-octen-(1)-on-(8)*** $C_{20}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) und Chlorwasserstoff in warmem Alkohol (STOBBE, GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 238). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Addiert leicht Brom.

$CH_2—CH—CH\cdot C_6H_5$ / $CO\quad CH_2$ / $CH_2—C═C—C_6H_5$

Semicarbazon $C_{21}H_{21}ON_3 = C_{20}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 202° bis 203° (Zers.) (STOBBE, GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 238).

6. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{20}O$.

1. ***1-p-Tolyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{21}H_{20}O$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $CH_2\cdot CO\cdot CH$. *B.* Aus 4-Methyl-ω-cinnamal-acetophenon und Acetylaceton in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 563). — Blättchen (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Semicarbazon $C_{22}H_{23}ON_3 = (C_6H_5\cdot CH:CH)(CH_3\cdot C_6H_4)C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 563).

2. ***Keton*** $C_{21}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus „Anhydroacetonretenchinon" (Syst. No. 755) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 415). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 201°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Äther und siedendem Benzol.

CH(CH$_3$)$_2$ ... C—CH$_2$ / C—CH$_2$ >CO(?) ... ·CH$_3$

7. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{22}O$.

1. ***1-Isopropyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3)*** $C_{22}H_{22}O$ = OC—C=CH·C_6H_5 / C_6H_5·CH:C·CH$_2$ >CH·CH(CH$_3$)$_2$. *B.* Aus 1-Isopropyl-cyclopentanon-(3) und 2 Mol Benzaldehyd in alkoh. Alkali (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **146**, 235; WALLACH, *A.* **388**, 60). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 143° (B., B.), 134—135° (W.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft und am Licht dunkler (W.).

2. ***Keton*** $C_{22}H_{22}O$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{22}O_2$ (Syst. No. 755) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 420). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 153—155°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine gelblichgrüne Färbung, die beim Erwärmen bläulich wird.

CH(CH$_3$)$_2$ ... C——CH$_2$ / C·CH(CH$_3$) >CO ... ·CH$_3$ oder CH(CH$_3$)$_2$ ... C·CH(CH$_3$) / C——CH$_2$ >CO ... ·CH$_3$

8. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{24}O$.

1. ***1-Isopropyl-3.5-dibenzal-cyclohexanon-(4)*** $C_{23}H_{24}O$ = (CH$_3$)$_2$CH·HC<CH$_2$·C(:CH·C$_6$H$_5$) / CH$_2$·C(:CH·C$_6$H$_5$)>CO. *B.* Aus 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4) und Benzaldehyd (WALLACH, *A.* **397**, 209). — F: 105°. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-diphenylmethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Diphenylmethylen-d-campher, „Diphenylcamphomethylen"*** $C_{23}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 517)*. *B.* Aus Benzophenon und Natriumcampher in Toluol bei 120—130° (RUPE, SILBERSTROM, *A.* **414**, 107). Aus Diphenyl-oxyhomocampholsäure (Syst. No. 1090) beim Erhitzen mit Acetylchlorid, neben Spuren einer bei 123° schmelzenden Verbindung $C_{23}H_{24}O$ (HALLER, *C. r.* **154**, 746). — $[\alpha]_D^{20}$: +243,0° (in Benzol; p = 10); optische Drehung in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., *A.* **409**, 332. Zur opt. Aktivität vgl. a. H. Absorptionsspektrum in Benzol: R., S., *A.* **414**, 105. — Bei monatelanger Einw. einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig entsteht Diphenyl-oxyhomocampholsäure (H., *C. r.* **154**, 745).

H$_2$C—C(CH$_3$)—CO / C(CH$_3$)$_2$ / H$_2$C—CH——C:C(C$_6$H$_5$)$_2$

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O$.

1. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α.δ-pentadiin, Bis-phenylacetylenyl-keton*** $C_{17}H_{10}O$ = C_6H_5·C:C·CO·C:C·C_6H_5.

Diäthylacetal, γ.γ-Diäthoxy-α.ε-diphenyl-α.δ-pentadiin $C_{21}H_{20}O_2$ = C_6H_5·C:C·C(O·C_2H_5)$_2$·C:C·C_6H_5. *B.* Aus Phenylacetylenmagnesiumjodid und Orthokohlensäuretetraäthylester (JOZITSCH, KOSCHELEW, Ж. **42**, 1082). — F: 55,5°.

2. ***Phenylen-[naphthylen-(2.3)]-keton, 2.3-Benzo-fluorenon, „Isonaphthofluorenon"*** $C_{17}H_{10}O$ = [Formel: CO-Brücke zwischen Naphthalin und Benzol] *(S. 518)*. *B.* Zur Bildung aus Phthalaldehyd und α-Hydrindon nach THIELE, SCHNEIDER (*A.* **369**, 293) vgl. THIELE, WANSCHEIDT, *A.* **376**, 273. Aus 2-[α-Oxy-2-formyl-benzyl]-hydrindon-(1) (?) beim Kochen mit

methylalkoholischer Kalilauge (TH., W.). Aus 2.3-Benzo-fluoren oder 2.3-Benzo-fluorenol durch Oxydation (TH., W., *A.* **376**, 274, 276). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge sowie bei der Einw. von Natriumamalgam 2.3-Benzo-fluorenol.

Oxim $C_{17}H_{11}ON = C_{17}H_{10}:N\cdot OH$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (THIELE, WANSCHEIDT, *A.* **376**, 273).

3. ***Phenylen-[naphthylen-(1.8)]-keton, 1.9-Benz-anthron-(10), Peribenzanthron,*** gewöhnlich schlechthin ***Benzanthron*** genannt $C_{17}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 518*). *B.* Aus Anthrachinon beim Erwärmen mit Anilinsulfat in 82%iger Schwefelsäure auf 100° und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Glycerin und 82%iger Schwefelsäure auf 120° (BALLY, SCHOLL, *B.* **44**, 1666; vgl. dazu BASF, D. R. P. 176018; *C.* **1906** II, 1787). {Aus Anthranol und Glycerin .... (BALLY; BASF, D. R. P. 176018}; B., SCHOLL, *B.* **44**, 1665). Aus Phenyl-α-naphthyl-keton bei allmählichem Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 150° oder mit $FeCl_3$ auf 120° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 143; SCHOLL, D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682); $AlCl_3$ kann auch durch $AlBr_3$ ersetzt werden (SCHOLL). Aus 2-α-Naphthyl-benzoesäure beim Erhitzen mit PCl_5 in Benzol und folgenden Erwärmen des erhaltenen Chlorids mit $AlCl_3$ auf 60° (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, *B.* **51**, 1086). Aus dem Ammoniumsalz der Benzanthron-carbonsäure-(Bz 2) beim Erhitzen (SCHA., G.). — Benzanthron liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Benzanthren (B., SCHO.). Beim Erhitzen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung oder mit Zinkstaub in Natronlauge oder Ammoniak entsteht eine grüngelbe Lösung, die an der Luft Benzanthron abscheidet (B., SCHO.). Der bei der Reduktion von Benzanthron mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehende Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{14}$ oder $C_{17}H_{16}$ (LIEBERMANN, ROKA, *B.* **41**, 1426) ist Dihydrobenzanthren (Ergw. Bd. V, S. 342); daneben entsteht eine braungelbe amorphe Verbindung, die unterhalb 320° nicht schmilzt und in den üblichen Mitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist (B., SCHO.). Der beim Schmelzen mit Alkali entstehende violette Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 185221) ist identisch mit Violanthron (Syst. No. 692) (SCHOLL, SEER, *M.* **33**, 5; *A.* **394**, 126; vgl. a. BASF, D. R. P. 290079; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 481). — Benzanthron löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit olivgrüner Fluorescenz (B., SCHO.).

Bz 1-Nitro-benzanthron, Nitro-peribenzanthron vom Schmelzpunkt 244° $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Man trägt 100 Tle. Benzanthron in 850 Tle. Nitrobenzol ein, fügt bei Zimmertemperatur 66 Tle. 88%ige Salpetersäure zu, erwärmt 2—3 Stdn. auf 40—50°, läßt erkalten, extrahiert das krystallinisch erstarrte Gemisch mit Alkohol, filtriert und wäscht mit Alkohol (BASF, 8. Zusatz 6435 zum franz. Patent 349531; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 244°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe ohne Fluorescenz, in rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) mit carminroter, beim Erwärmen in schmutziges Olivgrün übergehender Farbe.

Bz 2-Nitro-benzanthron, Nitro-peribenzanthron vom Schmelzpunkt 298° $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Man kocht 20 Tle. Benzanthron mit 300 Tln. Eisessig, fügt im Lauf von 2—3 Stdn. eine Lösung von 20 Tln. 88%iger Salpetersäure in 100 Tln. Eisessig zu und erhitzt noch 1 Stde. (BASF; I. G. Farbenind.). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig, dann aus Nitrobenzol). F: 298°.

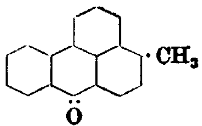
6.Bz 1-Dinitro-benzanthron, Dinitro-peribenzanthron vom Schmelzpunkt 268° $C_{17}H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 50 Tle. Benzanthron in 300 Tle. 88%iger Salpetersäure bei 5—10° einträgt und die rotgelbe Lösung 15 Stdn. stehen läßt, oder wenn man 20 Tle. Benzanthron in 400 Tln. konz. Schwefelsäure löst und mit der berechneten Menge HNO_3 (als Salpeterschwefelsäure mit 200 g HNO_3 im Liter) bei 10—15°, dann 3—4 Stdn. bei 50—60° nitriert (BASF; I. G. Farbenind.). — F: 268°.

8.Bz 1-Dinitro-benzanthron, Dinitro-peribenzanthron vom Schmelzpunkt 236° $C_{17}H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 20 Tle. Benzanthron in 400 Tln. konz. Schwefelsäure löst und mit der berechneten Menge HNO_3 (als Salpeterschwefelsäure mit 200 g HNO_3 im Liter) bei 10—15°, dann 3—4 Stdn. bei 50—60° nitriert (BASF; I. G. Farbenind.). — F: 236°.

4. ***3.4-Benzo-fluorenon, „Allochrysoketon"*** $C_{17}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Calciumsalzes des 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-äthylesters-(2) mit Calciumoxyd (PFEIFFER, MÖLLER, *B.* **40**, 3843; vgl. dazu PF., *B.* **49**, 2425). Beim Erhitzen von 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1449). Entsteht in geringerer Ausbeute beim Erhitzen von 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) mit Calciumoxyd (SCH., *B.* **49**, 1450). — Bildet gelbe Nadeln oder orangefarbene rhomboedrische Krystalle: die gelbe Form krystallisiert aus alkoh. Lösungen sowie beim Abkühlen gesättigter Lösungen in Eisessig; aus Toluol sowie aus kalt gesättigten Lösungen in Eisessig scheidet sich die andere Form ab; in Berührung mit Eisessig wandelt sich die gelbe Form in die orangefarbene um (SCH.). F: 161° (unkorr.) (SCH.), 160° (PF.). — Liefert beim Eintragen in geschmolzenes Kaliumhydroxyd bei 230—235° 2-α-Naphthyl-benzoesäure neben einer Verbindung [1-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(2)], die beim Erhitzen mit PCl_5 und folgenden Erwärmen des Reaktionsproduktes mit $AlCl_3$ auf 60—65° wieder zu 3.4-Benzo-fluorenon führt (SCH., GEORGEACOPOL, *B.* **51**, 1085). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 180° (SCH., *B.* **49**, 1450).

Oxim $C_{17}H_{11}ON = C_{17}H_{10}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1450).

2. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O$.



1. ***2-Methyl-benzanthron*** $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 520*). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Naphthalin Cibanonblau 3 G (Syst. No. 2777) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 243751; *C.* **1912** I, 867; *Frdl.* **10**, 684; vgl. auch D. R. P. 265194; *C.* **1913** II, 1532; *Frdl.* **11**, 702; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 1279; v. WEINBERG, *B.* **63** A, 128).

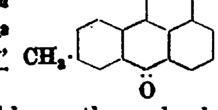
x-Chlor-2-methyl-benzanthron $C_{18}H_{11}OCl$. *B.* Aus 2-Methyl-benzanthron beim Behandeln mit Chlor, Sulfurylchlorid oder Kaliumchlorat und Salzsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 254098; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 699). — F: 175°. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 200—240° einen blauen Küpenfarbstoff; beim Behandeln mit Natriumpolysulfid und Alkohol im Autoklaven bei 220° entsteht ein schwarzgrüner Küpenfarbstoff.

x.x-Dichlor-2-methyl-benzanthron $C_{18}H_{10}OCl_2$. *B.* Aus 2-Methyl-benzanthron beim Erwärmen mit Sulfurylchlorid in Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 254098; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 700). — Liefert beim Kochen mit Schwefel und Chlornaphthalin einen Baumwolle in olivfarbenen Tönen anfärbenden Küpenfarbstoff.

x-Brom-2-methyl-benzanthron $C_{18}H_{11}OBr$. *B.* Aus 2-Methyl-benzanthron beim Behandeln mit Brom in siedendem Eisessig (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 254098; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 700). — Liefert bei Einw. von Schwefel in siedendem Naphthalin einen Küpenfarbstoff.

x-Nitro-2-methyl-benzanthron $C_{18}H_{11}O_3N$. *B.* Aus 2-Methyl-benzanthron durch Nitrieren (BASF, D. R. P. 242621; *C.* **1912** I, 454; *Frdl.* **10**, 685). — F: 243°. — Über die Bildung von Küpenfarbstoffen beim Erhitzen von x-Nitro-2-methyl-benzanthron mit Schwefel, Alkalipolysulfiden oder Alkalien vgl. BASF, D. R. P. 242621; *C.* **1912** I, 454; *Frdl.* **10**, 685; D. R. P. 252659; *C.* **1912** II, 1709; *Frdl.* **11**, 695; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 262478; *C.* **1913** II, 555; *Frdl.* **11**, 702.

2. ***5-Methyl-benzanthron*** $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Tolyl-α-naphthyl-keton beim Erhitzen mit $AlCl_3$ anfangs auf 120°, dann auf 130° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 145). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 167—168°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bei 180—200° einen violetten Küpenfarbstoff. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.



3. ***6-Methyl-benzanthron*** $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (*S. 520*). *B.* Aus m-Tolyl-α-naphthyl-keton beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 147; SCH., D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 683). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 169,5°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge einen Küpenfarbstoff.

x-Nitro-6-methyl-benzanthron $C_{18}H_{11}O_3N$. *B.* Aus 6-Methyl-benzanthron durch Nitrieren (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 254098; *C.* **1913** I, 187; *Frdl.* **11**, 701). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 240—260° einen rotbraunen Küpenfarbstoff.

4. ***7-Methyl-benzanthron*** $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthyl-keton beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 148). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 158—159°.

3. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O$.

1. ***1-Diphenylmethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), p-Chinon-diphenylmethid, Fuchson*** $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH=CH\\CH=CH}>CO$ *(S. 520).* **Bezifferung** in den von Fuchson abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. *B.* Zur Bildung nach STAUDINGER (*B.* **41**, 1359) vgl. ST., BEREZA, *A.* **380**, 271. — Krystalle (aus CS_2). Absorptionsspektrum in Alkohol: R. MEYER, FISCHER, *B.* **46**, 72; HANTZSCH, *B.* **52**, 523. — Bei Einw. von trocknem Chlorwasserstoff entsteht ein rotes Chlorid, das identisch ist mit dem auf gleiche Weise aus 4-Oxy-triphenylcarbinol erhaltenen Chlorid (GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 1040). — $C_{19}H_{14}O + HClO_4$. Rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz. F: ca. 215—216°. Löst sich in Alkohol mit hellgelber Farbe. Wird von kaltem Wasser nur langsam zersetzt (PFEIFFER, *A.* **412**, 329). — $2C_{19}H_{14}O + 2HCl + SnCl_4$. Rote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. F: 210—211°. Löst sich in Alkohol mit hellgelber Farbe (PF.). — $2C_{19}H_{14}O + 2HBr + SnBr_4$. Rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz. F: 204—205°. Die Lösung in absol. Alkohol ist hellgelb (PF.).

[Formel: Fuchson mit Bezifferung — O an C-4; Ring 1, 2, 3, 4, 5, 6; Phenylringe 1′–6′ und 1″–6″]

Hydrat des Fuchsons $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH=CH\\CH=CH}>C<\substack{OH\\OH}$ s. bei 4-Oxy-triphenylcarbinol (Ergw. Bd. VI, S. 511).

3-Chlor-1-diphenylmethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2-Chlor-p-chinon-diphenylmethid-(4), 3-Chlor-fuchson $C_{19}H_{13}OCl = (C_6H_5)_2C:C_6H_3Cl:O$. *B.* Aus 3-Chlor-4-oxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1603); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 80°: G., VAN ST. Aus der Verbindung $(C_6H_5)_2\overset{CO—O}{C——C}<\substack{CH=CCl\\CH=CH}>CO$ (Syst. No. 2486) beim Erhitzen im Vakuum anfangs auf 88°, dann auf 120° (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 273). — Rote Krystalle (aus CS_2); F: 157° bis 160° (ST., B.). Krystalle (aus Benzol); F: 162—163° (G., VAN ST.). — Addiert Eisessig (G., VAN ST.). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 130° 2-Chlor-p-chinon-bis-diphenylmethid (Ergw. Bd. V, S. 388) (ST., B.).

3.5-Dichlor-1-diphenylmethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.6-Dichlor-p-chinon-diphenylmethid-(4), 3.5-Dichlor-fuchson $C_{19}H_{12}OCl_2 = (C_6H_5)_2C:C_6H_2Cl_2:O$. *B.* Aus 4-Oxy-triphenylcarbinol beim Behandeln mit Chlor in CCl_4 und folgendem Kochen des Reaktionsproduktes mit Eisessig (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1603). Aus der Verbindung $(C_6H_5)_2\overset{CO—O}{C——C}<\substack{CH=CCl\\CH=CCl}>CO$ (Syst. No. 2486) beim Erhitzen im Vakuum auf 100°, besser beim Kochen im CO_2-Strom in Xylol (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 273). — Rote Krystalle (aus Xylol oder Eisessig). F: 215° (ST., B.), 217° (G., VAN ST.). Sehr wenig löslich in kaltem Eisessig (G., VAN ST.). — Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Alkali entsteht 3.5-Dichlor-4-oxy-triphenylcarbinol (G., VAN ST.). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 130° 2.6-Dichlor-p-chinon-bis-diphenylmethid (Ergw. Bd. V, S. 388) (ST., B.).

3-Brom-1-diphenylmethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2-Brom-p-chinon-diphenylmethid-(4), 3-Brom-fuchson $C_{19}H_{13}OBr = (C_6H_5)_2C:C_6H_3Br:O$. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1599); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 75°: G., VAN ST. — Krystalle (aus Benzol). F: 149°.

3.5-Dibrom-1-diphenylmethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.6-Dibrom-p-chinon-diphenylmethid-(4), 3.5-Dibrom-fuchson $C_{19}H_{12}OBr_2 = (C_6H_5)_2C:C_6H_2Br_2:O$ *(S. 521).* *B.* Aus der Verbindung $(C_6H_5)_2\overset{CO—O}{C——C}<\substack{CH=CBr\\CH=CBr}>CO$ (Syst. No. 2486) beim Kochen im CO_2-Strom in Xylol (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 274). — Gelbes Pulver. F: 228° (ST., B.). — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge 3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylcarbinol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1599).

2. ***4-Benzoyl-diphenyl, 4-Phenyl-benzophenon, Phenyl-diphenylyl-keton*** $C_{19}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ *(S. 521).* *B.* Aus Triphenyl-diphenylyl-äthylen bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure (NORRIS, THOMAS, BROWN, *B.* **43**, 2956). Zur Bildung aus Diphenyl, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 vgl. N., TH., BR.; STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 97. — F: 101° (COHEN, *R.* **38**, 121), 101—102° (N., TH., BR.), 102—103° (ST., K.). Kp_{10}: 258° (C.). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol

4-Phenyl-benzhydrol (C.; vgl. auch BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1377). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

4-Phenyl-benzophenon liefert beim Behandeln mit viel Natriumpulver in Äther eine blaugrüne Lösung; bei längerem Schütteln des Reaktionsgemisches bildet sich 4-Phenyl-benzophenon-dinatrium $\frac{C_6H_5\cdot C_6H_4}{C_6H_5}>C<\frac{ONa}{Na}$ als dunkelschwarzblaues Pulver, das bei Einw. von Wasser 4-Phenyl-benzhydrol liefert; bei Einw. von CO_2 entsteht ein Niederschlag, der durch Wasser in Natriumbicarbonat und das Natriumsalz der Phenyl-diphenylyl-glykolsäure gespalten wird (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 486). — 4-Phenyl-benzophenon-kalium bildet sich beim Zufügen von Kalium zu einer Suspension von 4-Phenyl-benzophenon in absol. Äther als tiefgefärbte Krystallmasse, die sich in Äther mit tiefgrüner Farbe löst; die äther. Lösung wirkt auf viele Ketone ein unter Bildung der Kaliumverbindungen der Ketone und reagiert mit Tris-diphenylyl-chlormethan unter momentaner Bildung von freiem Tris-diphenylyl-methyl; bei Einw. von CO_2 auf die Lösung entsteht ein Niederschlag, der durch Wasser unter Bildung von 4-Phenyl-benzophenon und Phenyl-diphenylyl-glykolsäure zersetzt wird (SCHL., THAL, *B.* **46**, 2840; **47**, 488; vgl. auch SCHL., WEICKEL, *B.* **44**, 1183).

3. ***1-Cinnamoyl-naphthalin, Styryl-α-naphthyl-keton, Benzal-α-acetonaphthon*** $C_{19}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton und Benzaldehyd in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge, von Natriummethylat in Methanol oder von trocknem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff (ALBRECHT, *M.* **35**, 1495). — Hellgelbe Plättchen (aus Alkohol). Krystallographisches: A. F: 105°. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig β-Phenäthyl-α-naphthyl-keton. Beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol entsteht ein Oxim(?), während sich mit Hydroxylamin in Alkohol bei 50° 5-Phenyl-3-α-naphthyl-isoxazolin(?) bildet. Styryl-α-naphthyl-keton liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Alkohol 1.5-Diphenyl-3-α-naphthyl-dihydro-pyrazol. Reagiert nicht mit Semicarbazidhydrochlorid in kaltem Alkohol; beim Kochen tritt Verharzung ein. Die Lösung des Styryl-α-naphthyl-ketons in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

Oxim(?) $C_{19}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus Styryl-α-naphthyl-keton und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (ALBRECHT, *M.* **35**, 1502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure zersetzt. Liefert bei Einw. von PCl_5 in Äther unter Kühlung ockergelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 174°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

Acetyloxim(?) $C_{21}H_{17}O_2N = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus dem Oxim(?) beim Kochen mit Acetanhydrid (ALBRECHT, *M.* **35**, 1503). — Prismen. F: 136°.

1-[4-Nitro-cinnamoyl]-naphthalin, [4-Nitro-styryl]-α-naphthyl-keton, 4-[Nitro-benzal]-α-acetonaphthon $C_{19}H_{13}O_3N = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Methyl-α-naphthyl-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1865). — Gelbe Nadeln. F: 131°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$.

1. ***β-Oxo-α.α.β-triphenyl-äthan, Diphenyl-benzoyl-methan, ω.ω-Diphenyl-acetophenon, Phenyl-benzhydryl-keton, ms-Phenyl-desoxybenzoin*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. ***β-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenyl-vinyl-alkohol*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C(OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 522)*. *B.* Aus inakt. Triphenyl-äthylen-glykol beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure, Phosphortrichlorid, Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure (DANILOW, Ж. **51**, 112; *C.* **1923** III, 760; vgl. auch ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 188) sowie bei Einw. von Thionylchlorid oder rauchender Salzsäure (MCKENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 482). Aus inakt. α-Oxy-β-acetoxy-α.α.β-triphenyl-äthan beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 200° (PATERNÒ, FORLI-FORTI, *G.* **40** II, 337). Entsteht auch aus α-Oxy-β-amino-α.α.β-triphenyl-äthan bei Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure (MONTI, *R. A. L.* [5] **24** I, 144; *G.* **45** I, 359). Aus Triphenylacetaldehyd [von GARDEUR (*C.* **1897** II, 662) irrtümlich als Triphenyläthylenoxyd angesprochen] beim Kochen mit 45%iger Schwefelsäure sowie mit HCl in Eisessig oder beim Behandeln mit PCl_5 in der Kälte (D., Ж. **51**, 126; *C.* **1923** III, 761). Aus α-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenyl-α-propylen-peroxyd $(C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5$ (mit O—O-Brücke zwischen den beiden mittleren C-Atomen) (*Hptw.*, Syst. No. 2707) durch Erhitzen für sich oder mit alkoh. Salzsäure (KOHLER, *Am.* **36**, 192). — Wird beim Kochen mit Natriumamid in Benzol, Toluol oder Xylol unter Bildung von Diphenylmethan und Benzamid zersetzt (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1620; *A. ch.* [8] **30**, 416). Liefert beim Erhitzen mit NaOH und Äthylbromid im Rohr auf 165° ω-Äthyl-ω.ω-diphenyl-acetophenon (D., Ж. **51**, 135; *C.* **1923** III, 761).

RAMART-LUCAS (C. r. **154**, 1619; A. ch. [8] **30**, 414) erhielt beim Erhitzen von Diphenylacetylchlorid und Benzol mit $AlCl_3$ neben Phenyl-benzhydryl-keton vom Schmelzpunkt 137° ein bei 93—94° schmelzendes isomeres Produkt (Kp_{16}: 250°), das ebenfalls ein bei 182° schmelzendes Oxim liefert und sich bei Einw. von Natriumamid in Benzol, Toluol oder Xylol unter Bildung von Diphenylmethan und Benzamid zersetzt. Dieses Isomere vom Schmelzpunkt 93—94° konnte von DANILOW (Ж. **51**, 107) nicht wieder erhalten werden.

2. ***β-Oxo-α.α.α-triphenyl-äthan, Triphenylacetaldehyd*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_3C\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. DANILOW, Ж. **51**, 108. — *B.* Neben Phenyl-benzhydryl-keton aus inakt. Triphenyläthylenglykol beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure (DANILOW, Ж. **51**, 114; C. **1923** III, 760) oder beim Behandeln mit P_2O_5 in Benzol oder Chloroform (GARDEUR, C. **1897** II, 662; D.). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 105° (G.), 105,5° (D.). Löslich in warmem Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig, kaltem Äther und Chloroform. — Reduziert weder Ag_2O in ammoniakalischer Lösung noch fuchsinschweflige Säure (D.). Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Triphenylessigsäure neben anderen Produkten (D.). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 85%igem Alkohol oder mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid β.β.β-Triphenyl-äthylalkohol (D.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 120° entsteht Triphenylmethan (D.). Bei Einw. von PCl_5 in der Kälte sowie beim Kochen mit 45%iger Schwefelsäure oder mit Salzsäure und Essigsäure bildet sich Phenyl-benzhydryl-keton (D.; vgl. G.), während beim Schmelzen mit PCl_5 β-Chlor-α.α.β-triphenyl-äthylen entsteht (D.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 142° (D.).

Die von SCHMIDLIN (B. **43**, 1143) aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid und Ameisensäureäthylester erhaltene und als Triphenylacetaldehyd angesprochene Verbindung vom Schmelzpunkt 223,5° (korr.) kann nach DANILOW (Ж. **51**, 108 Anm. 3; C. **1923** III, 760) und D., VENUS-DANILOWA (B. **59**, 378) nicht diese Konstitution besitzen.

Oxim $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_3C\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle. F: 190° (DANILOW, Ж. **51**, 118; C. **1923** III, 761). — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in Triphenylacetonitril über.

Semicarbazon $C_{21}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_3C\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Alkoholhaltige Blättchen (aus Alkohol). Verliert den Krystallalkohol bei 120°. F: 223° (DANILOW, Ж. **51**, 119; C. **1923** III, 761).

3. ***1-Methyl-2-diphenylmethylen-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 2-Methylbenzochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1), 2-Methyl-fuchson*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH\text{===}CH}>CO$. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-triphenylcarbinol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (GOMBERG, JOHNSON, Am. Soc. **39**, 1681). — Rote Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 183°. 1 g löst sich in 200 cm³ Äther. Leicht löslich in Benzol und anderen Lösungsmitteln. — Geht beim Umlösen aus verd. Essigsäure in 4-Oxy-2-methyl-triphenylcarbinol über. Bei Einw. von HCl entsteht ein rotes Chlorid.

4.6-Dibrom-1-methyl-2-diphenylmethylen-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 3.5-Dibrom-2-methyl-fuchson $C_{20}H_{14}OBr_2 = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{CH\text{===}CBr}>CO$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-triphenylcarbinol beim Erhitzen auf 150° (GOMBERG, JOHNSON, Am. Soc. **39**, 1685); Geschwindigkeit dieser Reaktion zwischen 90° und 130°: G., J. — Krystalle (aus Petroläther). Scheidet sich aus Benzol mit Krystallbenzol ab. Schwer löslich in Äther.

Hydrat des 3.5-Dibrom-2-methyl-fuchsons $C_{20}H_{16}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{CH\text{===}CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ s. Ergw. Bd. VI, S. 514.

4. ***1-Methyl-3-diphenylmethylen-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 2-Methylbenzochinon-(1.4)-diphenylmethid-(4), 3-Methyl-fuchson*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH\text{===}CH}>CO$ *(S. 523)*. *B.* Man erhitzt die Verbindung

$$(C_6H_5)_2\overset{CO\text{—}O}{\underset{|}{C}\text{——}\underset{|}{C}}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\text{===}CH}{CH:C(CH_3)}>CO$$

anfangs auf 88°, dann auf 110° (STAUDINGER, BEREZA, A. **380**, 272). Aus 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol beim Erhitzen (GOMBERG, VAN STONE, Am. Soc. **38**, 1586); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 70°: G., VAN ST. Die Verbindung mit Essigsäure entsteht beim Erwärmen von 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol mit Eisessig (G., VAN ST., Am. Soc. **38**, 1587). — Verbindung mit Essigsäure $C_{20}H_{16}O + C_2H_4O_2$. Tiefrote Krystalle (GOMBERG, VAN STONE, Am. Soc. **38**, 1587). — Zersetzt sich beim Erhitzen sowie beim Aufbewahren an der Luft.

Hydrat des 3-Methyl-fuchsons $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH\text{===}CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ s. Ergw. Bd. VI, S. 514.

5-Chlor-1-methyl-3-diphenylmethylen-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 5-Chlor-3-methyl-fuchson $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH{=\!=}CCl}>CO$. *B.* Aus 5-Chlor-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol beim Erwärmen (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1592); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 75°: G., VAN ST. — F: 197°. Leicht löslich. — Wird durch wäßr. Alkalien nur schwer, durch alkoh. Alkali leicht in 5-Chlor-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol übergeführt.

Hydrat des 5-Chlor-3-methyl-fuchsons $C_{20}H_{17}O_2Cl = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH{=\!=}CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ s. Ergw. Bd. VI, S. 515.

5-Brom-1-methyl-3-diphenylmethylen-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 5-Brom-3-methyl-fuchson $C_{20}H_{15}OBr = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH{=\!=}CBr}>CO$. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol beim Erhitzen (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1591); Geschwindigkeit dieser Reaktion zwischen 75° und 105°: G., VAN ST. — Orangerote Krystalle (aus Benzol). F: 202°. Unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

Hydrat des 5-Brom-3-methyl-fuchsons $C_{20}H_{17}O_2Br = (C_6H_5)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH{=\!=}CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ s. Ergw. Bd. VI, S. 515.

5. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O$.

1. ***ι-Oxo-α.ι-diphenyl-α.γ.ε.η-nonatetraen*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dimethylacetal bei Einw. von wenig Salzsäure in Methanol (STRAUS, *A.* **393**, 313). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 126—126,5°. — Einw. von Phenylhydrazin: ST. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die bald in Braunviolett übergeht.

Dimethylacetal $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ε-Chlor-ι-methoxy-α.ι-diphenyl-α.γ.ε.η-nonatetraen beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (STRAUS, *A.* **393**, 312). — Farblose (S., Priv.-Mitt.) Prismen (aus Petroläther). F: 115,5—116,5°.

2. ***ε-Oxo-α.ι-diphenyl-α.γ.ζ.ϑ-nonatetraen, Dicinnamalaceton*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH)_2CO$ *(S. 524)*. *B.* Zur Bildung aus Zimtaldehyd, Aceton und Natronlauge vgl. STRAUS, *A.* **374**, 78. — F: 146° (ST.). Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* **18**, 187. Molekularrefraktion in Chloroform: SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1484. Absorptionsspektrum in Alkohol, Chloroform, in Chloroform bei Gegenwart von $SnCl_4$, in Schwefelsäure sowie in einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *C.* **1917 II**, 357. — Verändert sich rasch am Licht (ST.). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol PCl_5 in Ligroin ε.ι-Dichlor-α.ι-diphenyl-α.γ.ε.η-nonatetraen (ST., *A.* **374**, 80; vgl. dazu ST., *A.* **393**, 239); beim Kochen der Lösung in Chloroform mit 4 Mol PCl_5 in Benzol entsteht Hexachlor-α.ι-diphenyl-x.x-nonadien (ST., *A.* **374**, 81). Dicinnamalaceton liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig und Alkohol nach DIEHL, EINHORN (*B.* **18**, 2325) das Phenylhydrazon (F: 166°), nach STRAUS (*B.* **51**, 1476) eine isomere Verbindung $C_{27}H_{24}N_2$ (F: 142°). Die Lösung von Dicinnamalaceton in konz. Schwefelsäure ist violett; auf Zusatz von Salpetersäure schlägt die Farbe in Orange um (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908). — $C_{21}H_{18}O + HClO_4$. Blauviolette Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130—148° sowie beim Erwärmen mit Wasser (PFEIFFER, *A.* **412**, 326). — $2C_{21}H_{18}O + SnCl_4$. Schwarzer Niederschlag. Löst sich in siedendem Benzol mit tieforangeroter, in siedendem Alkohol mit bräunlichgelber Farbe. Zersetzt sich unterhalb 100° (PF., *A.* **383**, 148).

3. ***β-Oxo-α.α.γ-triphenyl-propan, Benzyl-benzhydryl-keton, α.α.α'-Triphenyl-aceton*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β-Dioxy-α.β.γ-triphenyl-propan beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwerer in kaltem Alkohol und Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge bei 125—130° in Diphenylmethan und Phenylessigsäure gespalten. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 99—100°.

Oxim $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Tafeln. F: 134—135° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 110).

4. ***γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-propan, Phenyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, β.β-Diphenyl-propiophenon*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 524)*. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und Benzol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$, neben anderen Produkten (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 64).

5. ***α-Oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, α.β-Diphenyl-propiophenon, Phenyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton, ms-Benzyl-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

β-Brom-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-[α-Brom-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{17}OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldesoxybenzoin bei Einw. von Acetylbromid und konz. Schwefelsäure oder beim Behandeln mit trocknem Bromwasserstoff in kaltem Benzol (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 75). — Nadeln (aus Eisessig). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Ligroin und heißem Eisessig, ziemlich löslich in Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine schmutzig blaugrüne Färbung. Beim Kochen mit Pyridin entsteht Benzaldesoxybenzoin.

α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-Brom-ms-[α-brom-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ *(S. 525)*. Liefert beim Erhitzen auf 140—145° Diphenylindon (ORECHOW, Ж. **48**, 1828; *Bl.* [4] **25**, 598).

β-Chlor-α-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-[α-Chlor-2-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Desoxybenzoin und o-Nitro-benzaldehyd in Äther unter Kühlung (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 262). — Tafeln (aus Benzol). F: 132—133°. — Zersetzt sich an der Luft sowie beim Kochen mit Anilin und Benzol unter Bildung des höherschmelzenden ms-[2-Nitro-benzal]-desoxybenzoins. — Hydrochlorid(?) $C_{21}H_{16}O_3NCl + HCl$. *B.* Wurde einmal bei der Kondensation von Desoxybenzoin mit o-Nitro-benzaldehyd in Äther durch HCl erhalten (ST., W., *A.* **374**, 264). Krystalle (aus Äther). F: 162—163°. Sehr unbeständig.

β-Chlor-α-phenyl-β-[3-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Das im *Hptw.* *(S. 526)* beschriebene Produkt scheint ein Gemisch der beiden isomeren Formen zu sein.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Desoxybenzoin und 3-Nitro-benzaldehyd in Äther unter Kühlung (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 275). — Krystalle (aus Benzol). F: 192—193°. — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge die farblose Form des ms-[3-Nitro-benzal]-desoxybenzoins (F: 85,5—86,5°).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Benzol). F: 181—182° (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 275). — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge die bei 85,5—86,5° und 86,5—87,5° schmelzenden Formen des ms-[3-Nitro-benzal]-desoxybenzoins.

β-Chlor-α-phenyl-β-[4-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-[α-Chlor-4-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Desoxybenzoin und 4-Nitro-benzaldehyd in Äther unter Kühlung (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 268). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 157—158°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge ms-[4-Nitro-benzal]-desoxybenzoin vom Schmelzpunkt 164—165° und vom Schmelzpunkt 148—149°.

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[3-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-Brom-ms-[α-brom-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus den drei isomeren ms-[3-Nitro-benzal]-desoxybenzoinen beim Behandeln mit Brom in Chloroform (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 282). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 159—161°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[4-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-Brom-ms-[α-brom-4-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus den drei isomeren ms-[4-Nitro-benzal]-desoxybenzoinen bei Einw. von Brom und einer Spur Jod in CCl_4 (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 274). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 156—157°.

6. ***β-Oxo-α.β-diphenyl-α-p-tolyl-äthan, ω-Phenyl-ω-p-tolyl-acetophenon, ms-p-Tolyl-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender sowie aus racemischer Phenyl-p-tolyl-essigsäure bei Behandlung mit Thionylchlorid und folgender Einw. von Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 (MCKENZIE, WIDDOWS, *Soc.* **107**, 714). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 159—160°.

6. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{20}O$.

1. ***γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-butan, Benzyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton, α.α'-Diphenyl-α-benzyl-aceton*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von α.β-Dioxy-α.γ-diphenyl-β-benzyl-propan in eiskalte konzentrierte Schwefel-

säure (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. — Liefert beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther γ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-γ-benzyl-butan. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 126—127°.

Oxim $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 77—78° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 114).

2. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-p-tolyl-propan, p-Tolyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton*** $C_{22}H_{20}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolunitril beim Erhitzen mit Benzylmagnesiumchlorid in Xylol + Äther, neben anderen Produkten (TURNER, *Soc.* **107**, 1463). Aus p-Tolyl-benzyl-keton beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol und darauf mit Benzylchlorid (T.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin bei 150°, ebensowenig mit Phenylhydrazin und mit Semicarbazid bei 170°.

3. ***α-Oxo-α.β.β-triphenyl-butan, α.α-Diphenyl-butyrophenon, ms-Äthyl-ms-phenyl-desoxybenzoin, ω-Äthyl-ω.ω-diphenyl-acetophenon*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ms-Phenyl-desoxybenzoin beim Erhitzen mit NaOH und Äthylbromid im Rohr auf 165° oder beim Behandeln mit Natrium in Äther und folgenden Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 160—170° (DANILOW, Ж. **51**, 135; *C.* **1923** III, 761). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. — Liefert bei Einw. von Natrium in Alkohol bei Gegenwart von $NaHCO_3$ α-Oxy-α.β.β-triphenyl-butan.

4. ***β-Oxo-α.α.α-triphenyl-butan, Äthyl-triphenylmethyl-keton*** $C_{22}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triphenylacetylchlorid und Äthylmagnesiumjodid in Äther (SCHMIDLIN, *B.* **43**, 1141). — Krystalle (aus Petroläther). F: 103—104° (korr.).

7. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{24}O$.

1. ***α-Oxo-β-methyl-α.γ.ε-triphenyl-pentan, α-Methyl-β.δ-diphenyl-valerophenon*** $C_{24}H_{24}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

δ.ε-Dibrom-α-oxo-β-methyl-α.γ.ε-triphenyl-pentan, γ.δ-Dibrom-α-methyl-β.δ-diphenyl-valerophenon $C_{24}H_{22}OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus höherschmelzendem α-Methyl-β-phenyl-γ-benzal-butyrophenon bei Einw. von Brom in Chloroform (REIMER, REYNOLDS, *Am.* **48**, 215). — Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr wenig in siedendem Alkohol.

2. ***α-Oxo-α-phenyl-β.β-dibenzyl-butan, ω-Äthyl-ω.ω-dibenzyl-acetophenon*** $C_{24}H_{24}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Butyrophenon mit Natriumamid und darauf mit Benzylchlorid in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1476; **158**, 829). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 67—68°. Kp_{13}: 258—259°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol.

3. ***1-Methyl-4-isopropyl-2.6-dibenzal-cyclohexen-(3)-on-(5), 2.6-Dibenzal-p-menthen-(3)-on-(5)*** $C_{24}H_{24}O$ =

$CH_3\cdot HC{<}{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO \atop C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 529).* Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **397**, 216. — **Linksdrehende Form.** *B.* Aus aktivem p-Menthen-(3)-on-(5) von TSCHUGAJEW beim Behandeln mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (W., *A.* **397**, 214). – Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140–141°. $[\alpha]_D^{17}$: –58,41° (in Chloroform; p = 2,9).

4. ***2.4-Dibenzal-bicyclo-[0.4.4]-decanon-(3), 2-Oxo-1.3-dibenzal-dekahydronaphthalin, 1.3-Dibenzal-dekalon-(2)*** $C_{24}H_{24}O$ =

$H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO$
$H_2C\cdot CH_2\cdot CH$———CH_2———$C:CH\cdot C_6H_5$

. *B.* Aus β-Dekalon [1]) und Benzaldehyd (WALLACH, *A.* **437**, 161). — Krystalle (aus Aceton). F: 119—120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

8. ε-Oxo-α.ζ-diphenyl-γ-benzyl-hexan, Benzyl-[δ-phenyl-β-benzyl-butyl]-keton $C_{25}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

α.β-Dibrom-ε-oxo-α.ζ-diphenyl-γ-benzyl-hexan, Benzyl-[γ.δ-dibrom-δ-phenyl-β-benzyl-butyl]-keton $C_{25}H_{24}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-[β-benzyl-γ-benzal-propyl]-keton bei Einw. von Brom in CS_2 (REYNOLDS, *Am.* **46**, 207). — Krystalle (aus Ligroin + Chloroform). F: 165,5°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger löslich in Äther, Ligroin und Alkohol.

---

[1]) Über die Konfiguration des als Ausgangsmaterial dienenden β-Dekalons vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] HÜCKEL, *A.* **441**, 1.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O$.

1. ***9-Oxo-2-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Phenyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-phenyl-anthracen, 2-Phenyl-anthranol-(9)*** $C_{20}H_{14}O$ = $C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>C_6H_3\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[4-Phenyl-benzyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit Natriumamid auf 190°, besser mit $ZnCl_2$ auf 180—185° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1082). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Aceton, CS_2, Chloroform und heißem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Löst sich in siedender verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und starker gelber Fluorescenz. — Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig und folgendem Erhitzen, ebenso beim Erhitzen mit CrO_3 in Eisessig, 2-Phenyl-anthrachinon; mit CrO_3 in kaltem Eisessig entsteht daneben 10.10′-Dioxo-3.3′-diphenyl-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′). Diese Verbindung bildet sich auch beim Erwärmen mit $FeCl_3$ in Eisessig. 2-Phenyl-anthron-(9) löst sich in konz. Schwefelsäure rötlichgelb mit grünlichgelber Fluorescenz.

2. ***10-Oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Phenyl-anthron-(9), ms-Phenyl-anthron*** bezw. ***10-Oxy-9-phenyl-anthracen, 10-Phenyl-anthranol-(9), ms-Phenyl-anthranol*** $C_{20}H_{14}O$ = $C_6H_4<\frac{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ *(S. 529)*.

Die von BAEYER (*A.* **202**, 55) als 10-Phenyl-anthranol-(9) beschriebene Verbindung stellt die Oxo-Form dar (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 133). Die Oxo-Form [10-Phenyl-anthron-(9)] verwandelt sich beim Lösen in heißen wäßrigen Alkalien und folgenden Ansäuern der abgekühlten Lösung in die Oxy-Form [10-Phenyl-anthranol-(9)] (M., S.). Beim Umkrystallisieren sowie beim Aufbewahren geht 10-Phenyl-anthranol-(9) in 10-Phenyl-anthron-(9) über (M., S.). Bestimmung des Enol-Gehalts in alkoh. Lösung durch Bromtitration: M., S.

a) Oxo-Form, 10-Phenyl-anthron-(9). Löst sich ohne Fluorescenz; beim Kochen der Lösungen, besonders in Gegenwart von Natriumacetat oder Salzsäure, tritt intensive grünlichblaue Fluorescenz auf (M., S.).

b) Oxy-Form, 10-Phenyl-anthranol-(9). Schwefelgelber Niederschlag. Löslich mit hellgelber Farbe und intensiver Fluorescenz; die Fluorescenz geht, besonders beim Kochen, rasch zurück (M., S.).

9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Chlor-ms-phenyl-anthron $C_{20}H_{13}OCl$ = $C_6H_4<\frac{CCl(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$ *(S. 530)*. Liefert beim Kochen mit Kupfer in Ligroin ein gelbes Krystallpulver, das sich in Äther und Benzol mit roter Farbe löst (Phenylanthronyl?) (SCHLENK, *A.* **394**, 192).

3. ***9-Benzoyl-fluoren, Phenyl-[fluorenyl-(9)]-keton*** $C_{20}H_{14}O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 530)*. *B.* Zur Bildung aus Benzoesäureäthylester und Fluoren in Gegenwart von Alkalimetall nach WERNER (*B.* **39**, 1287) vgl. WISLICENUS, FEHRLE, *B.* **48**, 1321. — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Wird beim Kochen mit Natronlauge in Fluoren und Benzoesäure gespalten. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{17}N$ (s. u.). 9-Benzoyl-fluoren löst sich in Alkohol mit schwach gelber Farbe; Zufügen einer Spur Natronlauge bewirkt Dunkelgelbfärbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird beim Erwärmen violettschwarz.

Verbindung $C_{26}H_{17}N$. *B.* Aus 9-Benzoyl-fluoren und Phenylhydrazin beim Erwärmen in Eisessig (WISLICENUS, FEHRLE, *B.* **48**, 1323). — Krystallisiert aus Benzol mit Krystall-Lösungsmittel. Krystalle (aus Eisessig). F: 217—218°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure.

2. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O$.

1. ***γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-α-propylen, Phenyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton, ω-Diphenylmethylen-acetophenon, β-Phenyl-chalkon*** $C_{21}H_{16}O$ = $(C_6H_5)_2C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 531)*. *B.* In sehr geringer Menge aus Dibenzoylmethan bei Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid, Zersetzung mit Eis und verd. Schwefelsäure und folgender Destillation unter vermindertem Druck (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1494). Entsteht beim Zufügen von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von α-Oxy-γ-oxo-α.α.γ-triphenyl-propan in Eisessig

(DILTHEY, LAST, *J. pr.* [2] **94**, 50). — F: 89° (D., L.; SM.) Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in allen übrigen Lösungsmitteln. — Reaktion mit Chlor: D., L. Addiert kein Brom (D., L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (D., L.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 225—226° (korr.) (D., L.).

Oxim $C_{21}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° bis 147° (DILTHEY, LAST, *J. pr.* [2] **94**, 51).

Semicarbazon $C_{22}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. Schuppen (aus Alkohol). F: 176° (korr.) (DILTHEY, LAST, *J. pr.* [2] **94**, 52).

2. ***γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylene, Phenyl-[α.β-diphenyl-vinyl]-ketone, ω-Phenyl-ω-benzal-acetophenone, α-Phenyl-chalkone*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) ***Höherschmelzendes γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylen, Benzal-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 531)*. *B.* Durch Oxydation von α.β.γ.δ-Tetraphenyl-α.γ-butadien mit CrO_3 in Eisessig (ORECHOW, *B.* **47**, 92; Ж. **48**, 444). Aus ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin beim Kochen mit Pyridin (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 71). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101—102° (TH., R.). — Bei Einw. von Acetylbromid und konz. Schwefelsäure entsteht ms-[α-Brom-benzyl]-desoxybenzoin (TH., R.). Die Lösung in Acetanhydrid liefert beim Behandeln mit Eisessig und konz. Schwefelsäure unter Kühlung das Acetat des 3-Oxy-1.2-diphenyl-indens, eine Verbindung $C_{23}H_{18}O_2$ sowie eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_3$ (s. u.) (TH., R.).

Verbindung $C_{23}H_{18}O_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus Benzaldesoxybenzoin in Acetanhydrid beim Behandeln mit Eisessig und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 73). — Krystalle (aus Eisessig). F: 170—172°. Leicht löslich in kaltem Äther. — Verfärbt sich am Licht. Mit konz. Schwefelsäure tritt eine grünstichig gelbe Färbung auf.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_3$. *B.* Aus Benzaldesoxybenzoin in Acetanhydrid bei Einw. von Eisessig und konz. Schwefelsäure unter Kühlung, neben anderen Produkten (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 77). — Schmilzt je nach der Art des Erhitzens scharf zwischen 140° und 171° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Wird mit konz. Schwefelsäure langsam grün, dann mißfarben.

b) ***Niedrigerschmelzendes γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylen, Iso-benzal-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 532)*. Liefert beim Behandeln mit Eisessig und konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid neben anderen Produkten das Acetat des 3-Oxy-1.2-diphenyl-indens (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 69).

c) ***Substitutionsprodukte der γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylene*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, deren sterische Zugehörigkeit zu einem bestimmten γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylen nicht feststeht.

γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[2-nitro-phenyl]-α-propylen, ω-Phenyl-ω-[2-nitro-benzal]-acetophenon, ms-[2-Nitro-benzal]-desoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben ms-[α-Chlor-2-nitro-benzyl]-desoxybenzoin beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Desoxybenzoin und o-Nitro-benzaldehyd in Äther (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 262). Aus ms-[α-Chlor-2-nitro-benzyl]-desoxybenzoin beim Kochen mit Anilin in Benzol (ST., W.). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Lösen in Benzol und Einleiten von HCl oder Belichten in Gegenwart von Jod (ST., W., *A.* **374**, 267). — Tiefgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Absorptionsspektrum in Alkohol: ST., W., *A.* **374**, 243. — Wird bei längerer Belichtung der Lösung in Benzol in Gegenwart von Jod, ebenso beim Einleiten von HCl in die Benzol-Lösung teilweise in die niedrigerschmelzende Form umgelagert. Liefert beim Kochen mit Desoxybenzoin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[2-nitro-phenyl]-pentan. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus der höherschmelzenden Form bei monatelanger Belichtung der benzolischen Lösung in Gegenwart von Jod oder beim Einleiten von trocknem HCl in die Lösung in Benzol (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 265). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther; in Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form. Absorptionsspektrum in Alkohol: ST., W., *A.* **374**, 243. — Beim Belichten der Lösung in Benzol bei Gegenwart von Jod sowie beim Einleiten von HCl in die Lösung in Benzol findet teilweise Umwandlung in die höherschmelzende Form statt. Beim Kochen mit Desoxybenzoin und Natriumäthylat in Alkohol entsteht α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[2-nitro-phenyl]-pentan. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgelb.

γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[3-nitro-phenyl]-α-propylen, ω-Phenyl-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, ms-[3-Nitro-benzal]-desoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Farblose Form vom Schmelzpunkt 85,5—86,5°. *B.* Aus der höherschmelzenden Form des ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoins beim Kochen mit verd. Kalilauge (Stobbe, Wilson, *A.* **374**, 277). Neben der gelben Form vom Schmelzpunkt 86,5—87,5° aus der niedrigerschmelzenden Form des ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoins beim Kochen mit verd. Kalilauge (St., W.). Bildung aus der gelben Form vom Schmelzpunkt 86,5—87,5° sowie aus der Form vom Schmelzpunkt 94,5—95,5°: St., W., *A.* **374**, 280. — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 85,5—86,5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Petroläther. Zustandsdiagramm der Gemische mit den anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 255. Absorptionsspektrum in Alkohol: St., W., *A.* **374**, 251. — Läßt sich beim Belichten sowie beim Kochen der benzolischen Lösung in Gegenwart von Jod, bei Einw. von HCl in Benzol sowie beim Erhitzen auf 140—160° teilweise in die beiden anderen Formen umlagern. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

b) Gelbe Form vom Schmelzpunkt 86,5—87,5°. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form des ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoins beim Kochen mit verd. Kalilauge, neben der farblosen Form vom Schmelzpunkt 85,5—86,5° (Stobbe, Wilson, *A.* **374**, 278). Bildung aus den beiden anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 280. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 86,5—87,5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Petroläther. Zustandsdiagramm der Gemische mit den anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 255. Absorptionsspektrum in Alkohol: St., W., *A.* **374**, 251. — Verwandelt sich beim Umkrystallisieren in die bei 94,5—95,5° schmelzende Form; diese entsteht auch beim Erhitzen auf 140°, während Erhitzen auf 160°, Einw. von HCl in Benzol, Kochen oder Belichten der benzolischen Lösung in Gegenwart von Jod zu den beiden anderen Formen führt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

c) Form vom Schmelzpunkt 94,5—95,5°. *B.* Aus der gelben Form vom Schmelzpunkt 86,5—87,5° beim Umkrystallisieren und beim Erhitzen auf 140° sowie neben der Form vom Schmelzpunkt 85,5—86,5° beim Belichten oder Kochen der Lösung in Benzol bei Gegenwart von Jod oder bei Einw. von HCl in Benzol (Stobbe, Wilson, *A.* **374**, 278). Bildung aus der farblosen Form vom Schmelzpunkt 85,5—86,5°: St., W., *A.* **374**, 280. — Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 94,5—95,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin. Zustandsdiagramm der Gemische mit den beiden anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 255. Absorptionsspektrum in Alkohol: St., W., *A.* **374**, 251. — Verwandelt sich beim Belichten oder Kochen der Lösungen in Benzol bei Gegenwart von Jod sowie bei Einw. von HCl in Benzol teilweise in die beiden anderen Formen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Alle drei Formen liefern beim Behandeln mit Brom in Chloroform ms-Brom-ms-[α-brom-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin (St., W., *A.* **374**, 282). Bei Einw. von Desoxybenzoin und Natriumäthylat in Alkohol entsteht α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-pentan (St., W.).

γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-propylen, ω-Phenyl-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon, ms-[4-Nitro-benzal]-desoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Form vom Schmelzpunkt 164—165°. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Desoxybenzoin und 4-Nitro-benzaldehyd in Äther (Stobbe, Wilson, *A.* **374**, 268). Aus ms-[α-Chlor-4-nitro-benzyl]-desoxybenzoin beim Kochen mit 50%iger Kalilauge, neben der bei 148—149° schmelzenden Form (St., W., *A.* **374**, 269). Bildung aus den beiden anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 273. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 164—165°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig. Zustandsdiagramm der Gemische mit den beiden anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 248. Absorptionsspektrum in Alkohol: St., W., *A.* **374**, 246. — Bei Einw. von HCl auf die Lösung in Benzol entsteht die Form vom Schmelzpunkt 133,5—135,5°, beim Belichten oder Kochen von jodhaltigen Lösungen in Benzol daneben auch die Form vom Schmelzpunkt 148—149°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorange.

b) Form vom Schmelzpunkt 148—149°. *B.* In sehr geringer Menge aus Desoxybenzoin und 4-Nitro-benzaldehyd beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung (Stobbe, Wilson, *A.* **374**, 268). Neben der Form vom Schmelzpunkt 164—165° beim Kochen von ms-[α-Chlor-4-nitro-benzyl]-desoxybenzoin mit 50%iger Kalilauge (St., W., *A.* **374**, 269). Bildung aus den beiden anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 273. — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 148—149°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform. Zustandsdiagramm der Gemische mit den beiden anderen Formen: St., W., *A.* **374**, 248. Absorptionsspektrum im Alkohol: St., W., *A.* **374**, 246. — Wird beim Kochen oder Belichten der benzolischen Lösung in Gegenwart von Jod teilweise in die beiden anderen Formen verwandelt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellorange.

c) **Form vom Schmelzpunkt 133,5—135,5°.** *B.* Aus den Formen vom Schmelzpunkt 148—149° und 164—165° beim Lösen in jodhaltigem Benzol und Kochen dieser Lösung oder Belichten bei Zimmertemperatur (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 270). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 133,5—135,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zustandsdiagramm der Gemische mit den beiden anderen Formen: ST., W., *A.* **374**, 248. Absorptionsspektrum in Alkohol: ST., W., *A.* **374**, 246. — Bei Einw. von HCl auf die Lösung in Benzol findet teilweise Umwandlung in die bei 164—165° schmelzende Form statt, ebenso beim Kochen der jodhaltigen Lösung in Benzol; beim Belichten der Lösung in Benzol bei Gegenwart von Jod entsteht daneben die Form vom Schmelzpunkt 148—149°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

Alle drei Formen liefern beim Behandeln mit Brom in CCl_4 bei Gegenwart einer Spur Jod ms-Brom-ms-[α-brom-4-nitro-benzyl]-desoxybenzoin (ST., W., *A.* **374**, 274). Mit Desoxybenzoin und Natriumäthylat in Alkohol entsteht α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-pentan (ST., W.).

3. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-[naphthyl-(1)]-α.γ-pentadien, ω-Cinnamal-α-acetonaphthon*** $C_{21}H_{16}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-α-naphthylketon und Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1864). — Öl. Destilliert im Vakuum nicht unzersetzt.

Oxim $C_{21}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln. F: 123° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1864). — Liefert bei der trocknen Destillation 2-Phenyl-6-α-naphthyl-pyridin.

4. ***9-Oxo-2-methyl-10-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Methyl-10-phenyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-methyl-10-phenyl-anthracen, 2-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_3\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$ *(S. 533).*

S. 533, Z. 11 v. u. statt „4-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)" lies „4'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)".

5. ***9-[β-Oxo-β-phenyl-äthyl]-fluoren, 9-Phenacyl-fluoren, Fluorenyl-(9)-benzoyl-methan, ω-[Fluorenyl-(9)]-acetophenon*** $C_{21}H_{16}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Phenacyl-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2792). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs intensiv gelb, färbt sich beim Erwärmen auf 180° blaugrün und oberhalb 200° braun.

3. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O$.

1. ***α-Oxo-α.β.γ-triphenyl-β-butylen, ω-Phenyl-ω-[α-phenyl-äthyliden]-acetophenon, ms-[α-Phenyl-äthyliden]-desoxybenzoin, β-Methyl-α-phenyl-chalkon*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Über ein Gemisch stereoisomerer α-Oxo-α.β.γ-triphenyl-β-butylene, das aus γ.α'.β'-Triphenyl-α-pyron beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht, vgl. RUHEMANN, *Soc.* **97**, 459.

2. ***10-Oxo-1-methyl-4-p-tolyl-9.10-dihydro-anthracen, 4-Methyl-1-p-tolyl-anthron-(9)*** bezw. ***10-Oxy-1-methyl-4-p-tolyl-anthracen, 4-Methyl-1-p-tolyl-anthranol-(9)*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C(OH)}\right\}C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2-Methyl-5-p-tolyl-benzyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 155° (SEER, *M.* **33**, 544). — Fahlgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Sehr leicht löslich in den meisten Mitteln. Löst sich in Alkalilaugen beim Erwärmen. — Beim Zufügen von $FeCl_3$ zu der Lösung in heißem Eisessig entsteht 10.10'-Dioxo-1.1'-dimethyl-4.4'-di-p-tolyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'). Beim Erhitzen mit CrO_3 in Eisessig bildet sich 1-Methyl-4-p-tolyl-anthrachinon neben geringeren Mengen 4-[4-Carboxy-phenyl]-anthrachinon-carbonsäure-(1); bei stärkerer Oxydation entstehen fast ausschließlich saure Produkte. 4-Methyl-1-p-tolyl-anthron-(9) löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner, in alkoh. Kalilauge mit rötlichgelber Farbe.

4. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O$.

1. *ε-Oxo-α.δ.ε-triphenyl-α-amylen, ω-Phenyl-ω-cinnamyl-acetophenon, ms-Cinnamyl-desoxybenzoin* $C_{23}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

γ-Chlor-ε-oxo-α.δ.ε-triphenyl-α-amylen, ms-[α-Chlor-cinnamyl]-desoxybenzoin $C_{23}H_{19}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin und Zimtaldehyd beim Behandeln mit Salzsäure in Alkohol bei 0° (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* 115, 824). — Amorphe Masse (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser.

2. *ε-Oxo-α.γ.ε-triphenyl-α-amylen, α.γ-Diphenyl-δ-benzoyl-α-butylen, β-Phenyl-β-styryl-propiophenon, β-Phenyl-γ-benzal-butyrophenon,* $C_{23}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 535). B.* Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cinnamalessigsäuremethylester (REYNOLDS, *Am.* 46, 202). — F: 93°. Kp_{18}: 285—290°. — Liefert bei Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid ε-Oxy-α.γ.ε.ε-tetraphenyl-α-amylen.

3. *δ-Oxo-α.δ-diphenyl-γ-benzyl-α-butylen, α.δ-Diphenyl-γ-benzoyl-α-butylen, β-Phenyl-α-styryl-propiophenon, ω-Benzyl-ω-styryl-acetophenon* $C_{23}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

α.δ-Dichlor-α.δ-diphenyl-γ-benzoyl-α-butylen $C_{23}H_{18}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan beim Kochen mit PCl_5 in Benzol (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* 41, 1259). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Methanol δ-Chlor-α.δ-diphenyl-β-benzoyl-α.γ-butadien.

4. *4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-on-(5)* $C_{23}H_{20}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH(C_6H_5)\\CH_2 \cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol (THIELE, WEITZ, *A.* 377, 11). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther. — Reagiert nicht mit Semicarbazid und Phenylhydrazin.

5. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{22}O$.

1. *ε-Oxo-δ-methyl-α.γ.ε-triphenyl-α-amylen, α-Methyl-β-phenyl-β-styryl-propiophenon, α-Methyl-β-phenyl-γ-benzal-butyrophenon* $C_{24}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* In sehr geringer Menge aus α-Cinnamal-propionsäuremethylester beim Behandeln mit 6 Mol Phenylmagnesiumbromid, neben der niedrigerschmelzenden Form (REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 211). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit alkoh. Kalilauge (REI., REY., *Am.* 48, 217). — Nadeln (aus Methanol). F: 112°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin und heißem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure und α-Phenyl-β-benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 131°. Beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Kühlung bildet sich γ.δ-Dibrom-α-methyl-β.δ-diphenyl-valerophenon neben einer bei 115° schmelzenden Verbindung. Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung entsteht ε-Oxy-δ-methyl-α.γ.ε.ε-tetraphenyl-α-amylen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht neben geringen Mengen der höherschmelzenden Form bei Einw. von 6 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol α-Cinnamal-propionsäuremethylester (REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Ligroin. — Geht beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder alkoh. Kalilauge in die höherschmelzende Form über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entstehen Benzoesäure und α-Phenyl-β-benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 145°. Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform in geringer Menge γ.δ-Dibrom-α-methyl-β.δ-diphenyl-valerophenon. Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

2. *1.3-Dicinnamal-cyclohexanon-(2)* $C_{24}H_{22}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)\\CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 536).* Liefert bei Einw. von Wasserstoff in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.3-Bis-[γ-phenyl-propyl]-cyclohexanon-(2) (BORSCHE, *B.* 45, 53).

5. ***1-Methyl-2.4-dicinnamal-cyclopentanon-(3)*** $C_{24}H_{22}O$ = $CH_3 \cdot HC—C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)$ / $H_2C—C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)$ >CO. Die im *Hptw. (S. 536)* beschriebene Verbindung ist die opt.-akt. Form.

Inaktive Form. *B.* Aus inaktivem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Zimtaldehyd (WALLACH, *A.* **394**, 372). — F: 148°.

6. ε-Oxo-α.ζ-diphenyl-γ-benzyl-α-hexylen, Benzyl-[β-benzyl-γ-benzal-propyl]-keton $C_{25}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht bei Einw. von Benzylmagnesiumbromid auf Cinnamalessigsäuremethylester (REYNOLDS, *Am.* **46**, 206). — Viscose citronengelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 265°.

7. ε-Oxo-δ-methyl-α.ζ-diphenyl-γ-benzyl-α-hexylen, Benzyl-[α-methyl-β-benzyl-γ-benzal-propyl]-keton $C_{26}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von viel überschüssigem Benzylmagnesiumbromid auf α-Cinnamal-propionsäuremethylester (REIMER, REYNOLDS, *Am.* **48**, 220). — Gelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 265°. — Reagiert leicht mit Brom unter Bildung eines dunkelbraunen Produkts. Mit Äthylmagnesiumbromid findet keine Reaktion statt.

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O$.

1. ***3-Oxo-1.2-diphenyl-inden, 1.2-Diphenyl-inden-(1)-on-(3), Diphenylindon*** $C_{21}H_{14}O = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{CO}>C \cdot C_6H_5$ *(S. 537)*. *B.* Durch Oxydation von 1.2-Diphenyl-3-benzal-inden mit der 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in Eisessig (ORECHOW, *B.* **47**, 93; Ж. **48**, 447). Beim Erhitzen von α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propiophenon auf 140—145° (O., Ж. **48**, 1828; *Bl.* [4] **25**, 598). Durch Erhitzen von β-Oxy-α.β.β-triphenyl-propionsäure mit P_2O_5 in Xylol (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **24** I, 440; *G.* **45** I, 554). — F: 151° bis 152° (O.), 151—153° (DE F.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und Benzol (DE F.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 175—176° (O., Ж. **48**, 1829; *Bl.* [4] **25**, 598).

3-Oximino-1.2-diphenyl-inden, Diphenylindonoxim $C_{21}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C_9H_4:N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat in Alkohol auf 1.2-Diphenyl-inden (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 78; ORECHOW, Ж. **48**, 1712; *C.* **1923** I, 1619) und auf 2.3-Diphenyl-inden (O., Ж. **48**, 1710; *C.* **1923** I, 1619). Aus Diphenylindon und Hydroxylamin (TH., R., *A.* **393**, 79). — Gelbbraune Säulen (aus Xylol). F: 253—255° (Zers.) (TH., R.), 254—256° (O.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner (TH., R.) bezw. mit violettroter Farbe (O.).

2. ***10-Oxo-9-benzal-9.10-dihydro-anthracen, ms-Benzal-anthron*** $C_{21}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CO$ *(S. 538)*. F: 117° (TSCHILIKIN, Ж. **45**, 1840; *B.* **47**, 1057). — Wird beim Aufbewahren über Schwefelsäure allmählich rot und an der Luft wieder gelb (TSCH.). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge in wäßr. Methanol Anthrachinon und eine Verbindung $C_{21}H_{14}O_2$ (s. u.) (WEITZ, *A.* **418**, 33).

Verbindung $C_{21}H_{14}O_2$ (vielleicht $OC<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C<_{O}>CH \cdot C_6H_5$?). *B.* Bei der Oxydation von ms-Benzal-anthron mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge in wäßr. Methanol (WEITZ, *A.* **418**, 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in Anthrachinon über. Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge eine gelbe Lösung.

3. ***9-Benzoyl-phenanthren*** $C_{21}H_{14}O$ = $C_6H_4 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $C_6H_4 \cdot CH$ (C und CH doppelt verbunden). *B.* Aus Phenanthren und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 392). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom 9-Benzyl-phenanthren.

4. ***1-α-Naphthoyl-naphthalin, α.α-Dinaphthylketon*** $C_{21}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (*S. 539*). *B.* (Bei der Oxydation des α.α-Dinaphthylcarbinols ... (BAUER, *B.* **42**, 2589); TSCHITSCHIBABIN, Ж. **43**, 1030; *J. pr.* [2] **84**, 768). Durch Umsetzung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit α-Naphthonitril und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (TSCH., KORJAGIN, Ж. **45**, 1828; *C.* **1914** I, 1658). Durch Umsetzung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit Chlorcyan und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 382). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 102—103° (G., B., C.), 98° (TSCH.), 96—97° (TSCH., K.). — Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 70—140° „Naphthobenzanthron" (siehe nebenstehende Formel) (SCHOLL, D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (TSCH.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Prismen (aus Alkohol). F: 121,5—122° (TSCH., K., Ж. **45**, 1829; *C.* **1914** I, 1658).

CO

α.α-Dinaphthylketimid $C_{21}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2C:NH$. *B.* Durch Umsetzung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit α-Naphthonitril und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniumchlorid-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN, Ж. **45**, 1827; *C.* **1914** I, 1658). — Prismen (aus Essigester). F: 87—88°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, sehr wenig löslich in Petroläther. — Gibt mit verd. Säuren α.α-Dinaphthylketon. — Hydrochlorid. Gelbes Pulver. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat. Gelbes Pulver (aus Essigester). F: 191—192,5° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

5. ***1-β-Naphthoyl-naphthalin, α.β-Dinaphthylketon*** $C_{21}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (*S. 539*). *B.* Durch Umsetzung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit β-Naphthonitril und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN, Ж. **45**, 1827; *C.* **1914** I, 1658). S. a. β.β-Dinaphthylketon. — F: 136—137°.

α.β-Dinaphthylketimid $C_{21}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Umsetzung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit β-Naphthonitril und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniumchlorid-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN, Ж. **45**, 1826; *C.* **1914** I, 1658). — Prismen (aus Essigester). F: 103—104°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Säuren α.β-Dinaphthylketon. — Hydrochlorid. Gelbes Pulver. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 223,5—225,5° (Zers.).

6. ***2-β-Naphthoyl-naphthalin, β.β-Dinaphthylketon*** $C_{21}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (*S. 539*). Der Artikel des *Hptw.* ist durch folgenden zu ersetzen: *B.* Neben α.β-Dinaphthylketon beim Erhitzen von β-Naphthoesäure mit Naphthalin und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 545; GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1243 Anm.; vgl. TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN, Ж. **45**, 767; *J. pr.* [2] **88**, 505) oder beim Erhitzen von β-Naphthoylchlorid und Naphthalin mit etwas Zink (G., M., *B.* **6**, 1242; TSCH., K., Ж. **45**, 771; *J. pr.* [2] **88**, 508). Bei der trocknen Destillation von Calcium-β-naphthoat (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1515). Durch Umsetzung von β-Naphthylmagnesiumbromid mit β-Naphthoylchlorid (TSCH., K., Ж. **45**, 772; *J. pr.* [2] **88**, 509). Durch Umsetzung von β-Naphthylmagnesiumchlorid mit β-Naphthonitril und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (TSCH., K., Ж. **45**, 1825; *C.* **1914** I, 1658). Durch Oxydation von Di-β-naphthylcarbinol mit verd. Chromschwefelsäure (TSCH., K., Ж. **45**, 770; *J. pr.* [2] **88**, 507). — Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 164,5—165° (G., M., *B.* **6**, 1242), 164—164,5° (H.; TSCH., K., Ж. **45**, 771; *J. pr.* [2] **88**, 508). Löslich in 1250 Tln. absol. Alkohol bei 19° (G., M.), leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Äther (H.). — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Naphthalin und β-Naphthoesäure (G., M., *B.* **6**, 1249).

β.β-Dinaphthylketimid $C_{21}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2C:NH$. *B.* Durch Umsetzung von β-Naphthylmagnesiumbromid mit β-Naphthonitril und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniumchloridlösung (TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN, Ж. **45**, 1824; *C.* **1914** I, 1658). — Blättchen (aus Benzol). F: 121,5—122,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, sehr wenig löslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Säuren β.β-Dinaphthylketon. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 230,5—232° (Zers.).

2. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O$.

1. ***ε-Oxo-α.δ.ε-triphenyl-α.γ-pentadien, α.δ-Diphenyl-α-benzoyl-α.γ-butadien, Cinnamaldesoxybenzoin*** $C_{23}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin und Zimtaldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin in etwas Alkohol bei 0° (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* **115**, 825). — Nadeln (aus Eisessig). F: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

2. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-γ-benzal-α-butylen, α.δ-Diphenyl-β-benzoyl-α.γ-butadien, α.β-Dibenzal-propiophenon*** $C_{23}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

δ-Chlor-α.δ-diphenyl-β-benzoyl-α.γ-butadien $C_{23}H_{17}OCl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von α.δ-Dichlor-α.δ-diphenyl-γ-benzoyl-α-butylen mit Kaliumacetat in Methanol (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1260). — Prismen (aus Alkohol). F: 84°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid α-Chlor-α.δ.δ-triphenyl-γ-benzoyl-α-butylen.

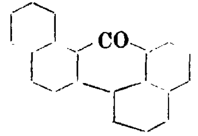
15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O$.

1. ***1.2; 7.8-Dibenzo-fluorenon, „α.α-Dinaphthofluorenon"*** $C_{21}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. Ist nicht identisch mit dem im *Hptw. (S. 542)* unter der gleichen Formel beschriebenen Picylenketon (vgl. SCHMIDLIN, HUBER, *B.* **43**, 2827). — *B.* Aus „α.α-Dinaphthofluoren" (Ergw. Bd. V, S. 364) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (SCH., H., *B.* **43**, 2833) oder mit Luftsauerstoff in einem Gemisch von alkoh. Alkali und Aceton (TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON, *Ж.* **46**, 1395; *J. pr.* [2] **90**, 174). — Rote Nadeln (aus Benzol oder Xylol). F: 255° (SCH., H.), 269—270° (TSCH., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak „α.α-Dinaphthofluorenol" (Ergw. Bd. VI, S. 362) (TSCH., M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe (SCH., H.).

2. ***„β.β-Dinaphthofluorenon"*** $C_{21}H_{12}O = \begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus „β.β-Dinaphthofluoren" (Ergw. Bd. V, S. 364) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (SCHMIDLIN, HUBER, *B.* **43**, 2833). — Orangerote Nadeln (aus Äther). F: 163—165° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Äther, unlöslich in Petroläther und Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die an der Luft rasch in Braunrot übergeht.

3. ***„Naphthobenzanthron"*** $C_{21}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α.α-Dinaphthylketon und $AlCl_3$ bei 70—140° (SCHOLL, D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682).



2. 9-Oxo-9.10-dihydro-2.3; 6.7-dibenzo-anthracen, Dinaphthanthron $C_{22}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

B. Durch Oxydation von Tetrahydrodinaphthanthracen mit $FeCl_3$ in siedender Essigsäure (MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2206). — Goldgelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 271—273°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure, die etwas Nitrosylschwefelsäure enthält, mit brauner Farbe, die beim Erwärmen in Grün, bei darauffolgendem Zusatz von Wasser in Tiefblau übergeht.

3. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O$.

1. ***4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)*** $C_{23}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalaldehyd und Dibenzylketon beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 8). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 118,5° (TH., W.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-on-(5), mit Natrium und absol. Alkohol 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5) (TH., W.). Addiert in CS_2-Lösung kein Brom (TH., W.). Liefert mit Diphenylketen-Chinolin bei 150° 4.6-Diphenyl-5-diphenylmethylen-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6); Geschwindigkeit dieser Reaktion: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 128.

2. ***4-Oxo-1-diphenylmethylen-1.4-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1), α-Naphthofuchson*** $C_{23}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Ist die im *Hptw. (S. 543)* als Naphthochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1) oder Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(2) beschriebene Verbindung. — *B.* Aus 4-Oxy-1-[α-oxy-

benzhydryl]-naphthalin-carbonsäure-(3) durch 7-stdg. Kochen mit 1n-Kalilauge (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1436). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in siedendem absol. Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4-Oxy-1-benzhydryl-naphthalin. Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge allmählich unter Bildung von (nicht isoliertem) Diphenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol gelöst. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief violett.

3. ***1-Oxo-2-diphenylmethylen-1.2-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(2), β-Naphthofuchson*** $C_{23}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol beim Erhitzen (KAUFFMANN, EGNER, *B.* **46**, 3783; PREISSECKER, *M.* **35**, 899) oder beim Leiten von HCl in die Benzol-Lösung (P., *M.* **35**, 899). Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther bei mehrstündigem Kochen des Reaktionsgemisches (P., *M.* **35**, 900). — Orangerote Krystalle (aus Ligroin), tiefrote Prismen (aus Essigester + Benzin). F: 138—139° (P.), 139° (K., E.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin (K., E.); leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig; schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, unlöslich in Wasser (P.). Unlöslich in verd. Säuren (P.) und in Alkalien (K., E.; P.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1-Acetoxy-2-benzhydryl-naphthalin (P.). Liefert mit Hydroxylamin und Kalilauge in siedendem Alkohol 1-Oximino-2-[α-hydroxylamino-benzhydryl]-1.2-dihydro-naphthalin (P.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (K., E.; P.); die Lösung wird auf Zusatz von Wasser rot und scheidet einen roten Niederschlag aus (P.).

(Formel: C_6H_4 mit CO—C : $C(C_6H_5)_2$ und CH═CH)

Verbindung mit Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (Ergw. Bd. VI, S. 520) $C_{23}H_{16}O + C_{23}H_{18}O_2$. *B.* Aus den Komponenten in Ligroin (K., E., *B.* **46**, 3784). — Rote Krystalle (aus Ligroin). F: 143° (Zers.).

4. ***α-Naphthyl-diphenylyl-keton*** $C_{23}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylcarbonsäure-(4)-chlorid, Naphthalin und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 148). Aus α-Naphthoylchlorid, Diphenyl und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, S., *A.* **394**, 149; SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* **45**, 3183). — Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol), spitze Blättchen (aus Benzol). F: 142° (korr.) (SCHM., G.-B.), 136—137° (SCHOLL, S.). Sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in Äther, leicht in Benzol (SCHM., G.-B.); schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in den übrigen Lösungsmitteln (SCHOLL, S.). — Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° bis 145° 7-Phenyl-benzanthron (s. u.) (SCHOLL, S.; SCHM., G.-B.). — Verdünnte Lösungen in konz. Schwefelsäure sind orangerot, konzentrierte zinnoberrot (SCHOLL, S.).

4. 4-Oxo-1-[di-p-tolyl-methylen]-1.4-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.4)-di-p-tolyl-methid-(1), „Dimethyl-α-naphthofuchson" $C_{25}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Di-p-tolyl-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-carbinol beim Erhitzen mit 2 Mol 0,5 n-Kalilauge auf 135—145° im Rohr (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, *B.* **45**, 1439). — Tiefgelbe mikroskopische Nadeln (aus verd. Aceton). F: 165°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Aceton. Die Lösung in Äther ist orangegelb; eine sehr verd. Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot.

(Formel: $C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ über C—CH, CO—CH am Benzolring)

16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{14}O$.

1. ***7-Phenyl-benzanthron*** $C_{23}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt α-Naphthyl-diphenylyl-keton mit 4 Tln. $AlCl_3$ auf 140—145° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 150; SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* **45**, 3184). — Goldgelbe oder gelbbraune Blättchen (aus Benzol oder wäßr. Pyridin). F: 178—179° (korr.) (SCHM., G.-B.), 170—171° (SCHOLL, S.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Benzol, CS_2 und Pyridin (SCHOLL, S.); sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in Äther, leicht in Benzol (SCHM., G.-B.). — Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oberhalb 200° entsteht ein blauer Küpenfarbstoff (SCHOLL, S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und fluoresciert goldgelb (SCHOLL, S.) bezw. rosafarben (SCHM., G.-B.).

(Formel: C_6H_5 am Ring, HC—CH—CH, C, CO)

2. ***3-Benzoyl-pyren*** $C_{23}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus Pyren und 1,1 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 162). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. — Die violettrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird rasch orangerot, indem sich eine in Wasser lösliche Sulfonsäure bildet. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{23}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

$C_6H_5 \cdot CO$—[Pyren]

2. 2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen, Diphenylacenaphthenon

2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen, Diphenylacenaphthenon $C_{24}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel *(S. 543)*. *B.* Aus Acenaphthenchinon und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei Wasserbadtemperatur (ZSUFFA, *B.* **43**, 2917), besser aus Dichloracenaphthenon und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 erst unter Eiskühlung, dann bei 50—60° (Zs.).

$C_{10}H_6<_{CO}^{C(C_6H_5)_2}$

2-Oxo-1.1-bis-[4-chlor-phenyl]-acenaphthen, Bis-[4-chlor-phenyl]-acenaphthenon $C_{24}H_{14}OCl_2 = C_{10}H_6<_{CO}^{C(C_6H_4Cl)_2}$. *B.* Aus Dichloracenaphthenon und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 bei Wasserbadtemperatur (ZSUFFA, *B.* **43**, 2919). — Nadeln (aus Eisessig). F: 151°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 8-[4.4'-Dichlor-benzhydryl]-naphthalin-carbonsäure-(1).

3. Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{18}O$.

1. ***4.4'-Diphenyl-benzophenon, Bis-diphenylyl-keton, Dibiphenylketon*** $C_{25}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CO$ *(S. 544)*. Liefert mit PCl_5 bei 150° Bis-diphenylyl-dichlormethan (SCHLENK, *A.* **394**, 215). Gibt mit Natrium in trocknem Äther oder Benzol Lösungen einer grünen Mononatriumverbindung (SCH., WEICKEL, *B.* **44**, 1183; SCH., APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 486). Diese liefert mit Sauerstoff Bis-diphenylyl-keton und Natriumperoxyd, mit Jod Bis-diphenylyl-keton und Natriumjodid, mit Wasser Bis-diphenylyl-keton und Bis-diphenylyl-carbinol (SCH., W.), mit CO_2 Bis-diphenylyl-keton und Bis-diphenylyl-glykolsäure (SCH., A., M., TH., *B.* **47**, 489). Einw. von Methyljodid auf die grüne Mononatriumverbindung: SCH., W. Bei längerer Einw. von viel Natrium in Äther entsteht eine blaue Dinatriumverbindung, die bei der Einw. von CO_2 nur Bis-diphenylyl-glykolsäure liefert (SCH., A., M., TH.).

Hydrazon $C_{25}H_{20}N_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C:N \cdot NH_2$. *B.* Aus Bis-diphenylyl-keton und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 160° (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1927). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. — Gibt mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol das Azin.

Benzalhydrazon $C_{32}H_{24}N_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazon und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1927). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69—70°.

Azin $C_{50}H_{36}N_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C:N \cdot N:C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Hydrazon beim Schütteln mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* **49**, 1928). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°.

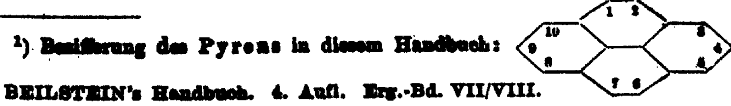
2. ***γ-Oxo-α.ε-di-[naphthyl-(1)]-α.δ-pentadien*** $C_{25}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_7$.

γ-Oxo-α.ε-bis-[2-chlor-naphthyl-(1)]-α.δ-pentadien $C_{25}H_{16}OCl_2 = C_{10}H_6Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-naphthaldehyd-(1) und Aceton in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2103). — Gelbe Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 215°. Löslichkeit in Benzoesäureäthylester in der Wärme 1:5, in der Kälte 1:25. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

4. β-Oxo-α.α.α.β-tetraphenyl-äthan, Triphenyl-benzoyl-methan, Phenyl-triphenylmethyl-keton, ω.ω.ω-Triphenyl-acetophenon, β-Benzpinakolin

β-Oxo-α.α.α.β-tetraphenyl-äthan, Triphenyl-benzoyl-methan, Phenyl-triphenylmethyl-keton, ω.ω.ω-Triphenyl-acetophenon, β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 544)*. *B.* Aus Benzophenonchlorid durch Einw. von Zink in feuchtem Essigester (NORRIS, THOMAS, BROWN, *B.* **43**, 2946). Beim Kochen von α.β-Dichlor-α.α.β.β-tetraphenyl-äthan mit Methanol (FINKELSTEIN, *B.* **43**, 1535) oder Eisessig (SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **43**, 1161). Durch Reduktion von Benzophenon mit Zinn und rauchender Salzsäure (KISHNER, Ж. **42**, 1236; *C.* **1911** I, 225) oder mit Aluminiumpulver

[1]) Bezifferung des Pyrens in diesem Handbuch:



und konz. Schwefelsäure (ECKERT, POLLAK, M. 38, 15). Aus Triphenylessigsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid (SCHM., B. 43, 1140). Aus Triphenylmethylnatrium (Syst. No. 2357) durch Einw. von Benzoesäuremethylester (SCHLENK, OCHS, B. 49, 609) oder Benzoylchlorid (SCHL., MARCUS, B. 47, 1667). — F: 178—179° (N., TH., B.), 182° (F.), 182° (korr.) (SCHM.), 182,5° (K.). — Liefert in äther. Lösung bei der Einw. von Kalium β-Benzpinakolin-kalium $C_{26}H_{20}OK$ (dunkle Krystalle mit braunem Metallglanz) (SCHL., THAL, B. 46, 2849). Wird durch Phosphor und Phosphortribromid bei 200—210° nicht angegriffen, bei 240—250° unter Bildung von Triphenylmethan gespalten (MONTAGNE, C. 1912 II, 507). Gibt bei längerem Kochen mit 7—8 Mol Phenylmagnesiumjodid in Äther Pentaphenyläthylalkohol und eine Verbindung $C_{32}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 188° (s. u.) (SCHM., WOHL, B. 43, 1147).

Verbindung $C_{32}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 188°. B. Neben Pentaphenyläthylalkohol bei längerem Kochen von β-Benzpinakolin mit 7—8 Mol Phenylmagnesiumjodid in Äther (SCHMIDLIN, WOHL, B. 43, 1148, 1150). Aus Pentaphenyläthylalkohol durch Einw. von PCl_5 oder HCl in siedendem Benzol oder durch Kochen mit Acetylchlorid (SCHM., W.). — Krystalle (aus Benzol). F: 188° (korr.). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform. — Wird durch CrO_3 in Eisessig zu β-Benzpinakolin oxydiert. Bei mehrtägigem Schütteln einer Lösung in Benzol mit konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $C_{32}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 238° (s. u.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Verbindung $C_{32}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 238°. B. Durch mehrtägige Einw. von konz. Schwefelsäure auf die Benzol-Lösung der Verbindung $C_{32}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 188° (s. o.) oder von Pentaphenyläthylalkohol (SCHMIDLIN, WOHL, B. 43, 1151, 1152). — Prismen mit $1^1/_2$ Mol Benzol (aus Benzol). F: 238° (korr.). Gibt das Krystall-Benzol bei 80° im Vakuum ab. Schwer löslich in Alkohol, Petroläther und kaltem Ligroin, ziemlich leicht in Äther, leicht in Chloroform und heißem Benzol.

β-Oxo-α.α-triphenyl-β-[4-chlor-phenyl]-äthan, [4-Chlor-phenyl]-triphenylmethyl-keton, 4'''-Chlor-β-benzpinakolin $C_{26}H_{19}OCl = (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. B. Aus Triphenylmethylnatrium und p-Chlor-benzoesäuremethylester (SCHLENK, OCHS, B. 49, 610). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

β-Oxo-α.α-diphenyl-α.β-bis-[2-chlor-phenyl]-äthan, [2-Chlor-phenyl]-[2-chlor-triphenylmethyl]-keton, Diphenyl-[2-chlor-phenyl]-[2-chlor-benzoyl]-methan, 2.2'''-Dichlor-β-benzpinakolin $C_{26}H_{18}OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. B. Durch Erhitzen von symm. 2.2'-Dichlor-benzpinakon mit Acetylchlorid auf 100° (KOOPAL, R. 34, 167, 169). — Existiert in zwei Modifikationen vom Schmelzpunkt 138° und 152°; die niedrigerschmelzende Form wandelt sich in Gegenwart der höherschmelzenden bei 145° in diese um. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° im Rohr 2-Chlor-benzoesäure und 2-Chlor-triphenylmethan.

β-Oxo-α.α-diphenyl-α.β-bis-[3-chlor-phenyl]-äthan, [3-Chlor-phenyl]-[3-chlor-triphenylmethyl]-keton, 3.3'''-Dichlor-β-benzpinakolin $C_{26}H_{18}OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. B. Durch Erhitzen von symm. 3.3'-Dichlor-benzpinakon mit Acetylchlorid auf 100° (KOOPAL, R. 34, 170). — F: ca. 107°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Chlor benzoesäure und (nicht näher beschriebenes) 3-Chlor-triphenylmethan.

β-Oxo-α.α.α.β-tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan, [4-Chlor-phenyl]-[4.4'.4''-trichlor-triphenylmethyl]-keton, 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-β-benzpinakolin $C_{26}H_{16}OCl_4 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 545)*. Monoklin-prismatisch (MONTAGNE, R. 29, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 347).

β-Oxo-α.α-diphenyl-α.β-bis-[2-brom-phenyl]-äthan, [2-Brom-phenyl]-[2-brom-triphenylmethyl]-keton, 2.2'''-Dibrom-β-benzpinakolin $C_{26}H_{18}OBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. B. Durch Erhitzen von symm. 2.2'-Dibrom-benzpinakon mit Acetylchlorid auf 100° (KOOPAL, R. 34, 171). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Brom-benzoesäure.

β-Oxo-α.α-diphenyl-α.β-bis-[3-brom-phenyl]-äthan, [3-Brom-phenyl]-[3-brom-triphenylmethyl]-keton, 3.3'''-Dibrom-β-benzpinakolin $C_{26}H_{18}OBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. B. Durch Erhitzen von symm. 3.3'-Dibrom-benzpinakon mit Acetylchlorid auf 100° (KOOPAL, R. 34, 172). — F: 115—116°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Brom-benzoesäure und 3-Brom-triphenylmethan.

5. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{22}O$.

1. ***β-Oxo-α.α.γ.γ-tetraphenyl-propan, Dibenzhydrylketon, α.α.α'.α'-Tetraphenyl-aceton*** $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$. B. Beim Kochen von 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutandion-(2.4) mit methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, B. 44, 531). — Nadeln (aus Methanol). F: 135°.

2. *β-Oxo-α.α.α.γ-tetraphenyl-propan, Benzyl-triphenylmethyl-keton, α.α.α.α'-Tetraphenyl-aceton* $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von α.β-Dioxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan mit 50%iger Schwefelsäure (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 181). — Krystalle (aus Ligroin). F: 113—113,5°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 125—130° Triphenylmethan und Phenylessigsäure. Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Phenylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid.

6. **γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan, α.α'-Dibenzhydryl-aceton** $C_{29}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ *(S. 547). B.* Bei der Verseifung des γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan-β-carbonsäure-phenylesters *(Hptw. Bd. X, S. 792)* mit siedendem alkoholischem Kali (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 574).

S. 547, Z. 15 v. o. statt „574" lies „579".

7. **γ-Oxo-α.ε-diphenyl-β.δ-dibenzyl-pentan, α.α.α'.α'-Tetrabenzyl-aceton** $C_{31}H_{30}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.1.3.3-Tetrabenzyl-cyclobutandion-(2.4) beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2207). — Prismen (aus Alkohol). F: 124,5—125,5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien.

17. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{26}H_{18}O$.

1. *10-Oxo-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10.10-Diphenyl-anthron-(9), ms.ms-Diphenyl-anthron* $C_{26}H_{18}O = (C_6H_5)_2C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CO$ *(S. 547). B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von symm. Phthalylchlorid oder von Diphenylphthalid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (COPISAROW, *Soc.* **111**, 17, 20). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phthalsäurediäthylester auf Phenylmagnesiumbromid und Destillation des Reaktionsproduktes (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1453; vgl. HEWITT, STEINBERG, *Pr. chem. Soc.* **28** [1913], 140; HOWELL, *Am. Soc.* **42**, 2335). — F: 192° (C.), 194—195° (SH.).

2. *10-Oxo-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-phenanthren, Diphenylphenanthron* $C_{26}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 548). B.* Beim Eintragen von 9-Oxy-9-[α-oxy-benzhydryl]-fluoren in kalte konzentrierte Schwefelsäure (MEERWEIN, *A.* **396**, 246). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 197°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

3. *9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren* $C_{26}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *(S. 548).*

S. 548, Z. 29 v. o. statt „mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Benzol" lies „mit Benzoylchlorid, zuerst in Gegenwart von Benzol".

2. 10-Oxo-9.9-dibenzyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dibenzylphenanthron

$C_{28}H_{22}O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. MEERWEIN, *A.* **396**, 249. — *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure in Eisessig oder von $PCl_5 + POCl_3$ auf 9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-9.10-dihydro-phenanthren *(Hptw. Bd. VI, S. 1063)* (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 257). — Nadeln und Prismen (aus Essigsäure). F: 143° (Z., T.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Benzin, schwer in Alkohol (Z., T.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Phenanthren (Z., T.). Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert (Z., T.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin (Z., T.).

3. α.δ.δ-Triphenyl-γ-benzoyl-α-butylen $C_{29}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$.

α-Chlor-α.δ.δ-triphenyl-γ-benzoyl-α-butylen $C_{29}H_{23}OCl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus δ-Chlor-α.δ-diphenyl-β-benzoyl-α.γ-butadien und Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1260). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. — Bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid wird kein Gas entwickelt.

18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O$.

1. **10-Oxo-9-diphenylen-9.10-dihydro-phenanthren, Diphenylenphenanthron** $C_{26}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. (*S. 551*). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von Fluorenonoxim mit Zinn und Salzsäure (KLIEGL, *B.* **48**, 2492; vgl. J. SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* **370**, 13). — F: 257° (K.).

2. **1.2.4-Triphenyl-3-benzoyl-cyclopenten-(3)(?)** $C_{30}H_{24}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C \text{———} CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Benzalacetophenon mit Zinkstaub und konz. Schwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 62, 69). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol). F: 168—169°.

19. Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-38}O$.

2 (oder 1)-Oxo-1.1 (oder 2.2)-diphenyl-3.4-benzo-acenaphthen $C_{28}H_{18}O$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-3.4-benzo-acenaphthen durch Einw. von rauchender Salzsäure in siedendem Eisessig (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 856). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 215—217°.

$(C_6H_5)_2C$—CO ... oder ... OC—$C(C_6H_5)_2$

20. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O$.

1. **1.2-Diphenyl-3.5-dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4)** $C_{31}H_{22}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{===}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 557). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202° nach Erweichen und Rotfärbung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure allmählich mit gelbbrauner Farbe.

1.2-Diphenyl-3.5-bis-[4-nitro-benzal]-cyclopenten-(1)-on-(4) $C_{31}H_{20}O_5N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{===}C\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und p-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Alkohol oder Eisessig (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 558). — Rot. F: ca. 308° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig. Löst sich langsam in konz. Schwefelsäure.

2. **Tristyryl-cinnamoyl-methan** $C_{34}H_{28}O = (C_6H_5\cdot CH:CH)_3C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Dibenzalaceton, S. 279.

21. Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O$.

1-Oxo-2-[di-α-naphthyl-methylen]-1.2-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.2)-[di-α-naphthyl-methid-(2)] $C_{31}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (PREISSECKER, *M.* **35**, 905). — Dunkelrote, mikroskopische Prismen (aus Aceton). F: 173—175°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, ziemlich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, leichter in Toluol und Xylol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig 1-Acetoxy-2-[di-α-naphthyl-methyl]-naphthalin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau und wird auf Zusatz von Wasser rot.

CO—C:$C(C_{10}H_7)_2$, CH=CH

22. Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-44}O$.

1.2-Diphenyl-3.5-dicinnamal-cyclopenten-(1)-on-(4) $C_{35}H_{26}O =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH\!:\!CH\cdot CH\!:\!\overset{|}{C}\cdot CO\cdot \overset{|}{C}\!:\!CH\cdot CH\!:\!CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und Zimtaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 558). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. Schwer löslich in siedendem Alkohol oder Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die nach einiger Zeit in Rot übergeht.

B. Dioxo-Verbindungen.

(Dialdehyde, Diketone, Chinone und Ketoaldehyde.)

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Cyclobutandion-(1.3), dimeres Keten $C_4H_4O_2 = OC\!\left\langle\begin{array}{c}CH_2\\CH_2\end{array}\right\rangle\!CO$ *(S. 552).* Zur Konstitution vgl. SCHROETER, *B.* **49**, 2706 [1]). — Zur Darstellung aus Keten vgl. CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1984. — F: —7,9° bis —7,5° (CH., W.). Kp_{100}: 69—71° (CH., W.). D_4^t zwischen 10,5° (1,1053) und 29,3° (1,0830): CH., W. $n_\alpha^{18,7}$: 1,4349; $n_D^{18,9}$: 1,4377; $n_\gamma^{18,7}$: 1,4518 (CH., W.). Absorptionsspektrum in Äther: CH., W. Dielektr.-Konst.: 16—17 (CH., W., *Soc.* **93**, 949). — Gibt bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 80—90° im geschlossenen Rohr hauptsächlich Dehydracetsäure (CH., W., *Soc.* **97**, 1996). Beim Aufbewahren der Lösung in Chinolin entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure eine Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ (s. u.) (CH., W.). Durch Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz in Äther erhält man Butyraldehyd (CH., W.). Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff γ-Brom-acetessigsäurebromid (CH., W.). Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung von dimerem Keten bei —10° bis —15° entsteht Acetessigsäureamid (CH., W.). Bei der Einw. von Methanol und wenig Natriummethylat erhält man Acetessigsäuremethylester (SCHROETER, *B.* **49**, 2741); den Äthylester erhält man analog in Alkohol in Gegenwart von wenig Natriumäthylat (SCHR.) oder Schwefelsäure (CH., W.). Beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Acetessigsäuresemicarbazid-semicarbazon (CH., W.). Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid: CH., W., *Soc.* **97**, 1993.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$. *B.* Durch Aufbewahren von dimerem Keten in Chinolin-Lösung (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1997; vgl. *Soc.* **93**, 950). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig). F: 244° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Petroläther und Äther. Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert mit $KMnO_4$ unter anderem Essigsäure. Entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Gibt mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid und Kalilauge ein Dioxim $C_{13}H_{12}O_3N_2$ oder Hydroxylaminoxim $C_{13}H_{14}O_4N_2$ [gelbe Krystalle; F: 200° (Zers.); löslich in Alkohol]. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote, mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

2. Cyclopentandion-(1.2) $C_5H_6O_2 = H_2C\!\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot CO\\ \qquad\ \ |\\CH_2\cdot CO\end{array}\right.$ bezw. desmotrope Formen *(S. 552).* Reagiert nur mit 1 Mol Methylmagnesiumjodid unter Bildung von 1-Methyl-cyclopentanol-(1)-on-(2) (GODCHOT, *C. r.* **158**, 507).

---

[1]) Die Konstitution der „dimeren Ketene" blieb auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] Gegenstand der Erörterung; s. STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* **53**, 1105; ST., *Helv.* **7**, 1; SCHROETER, *B.* **53**, 1917; **59**, 977; DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3331; LARDY, *J. Chim. phys.* **21**, 281.

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_8O_2$.

1. ***Cyclohexandion-(1.2)*** bezw. ***Cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(3)*** $C_6H_8O_2 = H_2C<\substack{CO—CO\\CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ bezw. $H_2C<\substack{CO\cdot C(OH)\\CH_2—CH_2}>CH$. *B.* Durch Kochen des Methyl- oder Äthyläthers der nebenstehenden Formel mit Phenylhydrazin in Essigsäure erhält man das Bis-phenylhydrazon (Kötz, Blendermann, Rosenbusch, Sirringhaus, *A.* **400**, 67; vgl. Bergmann, Gierth, *A.* **448**, 48; Be., Miekeley, *B.* **62**, 2300). Aus 2.6-Dibrom-cyclohexanon-(1) durch Schütteln mit verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (Wallach, *A.* **414**, 311; vgl. W., *A.* **437**, 173). — Ist flüchtig mit Wasserdampf (W.). Gibt mit Semicarbazidacetat in Wasser eine bei 230° (Zers.) schmelzende Verbindung (W.). — Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (W.). — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 150—151° (K., B., R., S.).

$$H_2C<\substack{CH_2\\CH_2}>... \quad H_2C\!\!<\!\!\overset{CH_2\diagdown C(O\cdot R)\cdot O———HC\diagup CH_2\diagdown CH_2}{\underset{CH_2\diagup CH———O\cdot(R\cdot O)C\diagdown CH_2\diagup CH_2}{}}$$

2. ***Cyclohexandion-(1.3)*** bezw. ***Cyclohexen-(1)-ol-(1)-on-(3), Dihydroresorcin*** $C_6H_8O_2 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO}>CH_2$ bezw. $H_2C<\substack{CH_2\cdot C(OH)\\CH_2——CO}>CH$ *(S. 554)*. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Cyclohexandiol-(1.3) (Zelinsky, Tscherwjakow, vgl. Uspenski, Ж. **47**, 749; *C.* **1916** I, 1026).

3. ***Cyclohexandion-(1.4), 1.4-Diketo-hexamethylen, Tetrahydro-p-chinon*** $C_6H_8O_2 = OC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CO$ *(S. 556)*. *B.* Entsteht nicht beim Erhitzen von Bernsteinsäurediäthylester mit Tonerde auf 260° (Michiels, *C.* **1913** II, 1562; vgl. Sabatier, Mailhe, *Bl.* [4] **11**, 369). Aus 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4) durch Oxydation mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung (Rimini, *G.* **46** II, 120). — *Darst.* Man erhitzt Succinylobernsteinsäurediäthylester $^1/_2$ Stde. mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser auf 200°; Ausbeute quantitativ (Meerwein, *A.* **398**, 248). — F: 77,5° (Uspenski, Türin, Ж. **51**, 269; *C.* **1923** III, 754), 78° (M.; Clarke, *Soc.* **101**, 1804; Clemmensen, *B.* **47**, 686). Dichten und Brechungsindices alkoh. Lösungen: Cla. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Brill, *C.* **1917** I, 168. — Cyclohexandion-(1.4) gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure Cyclohexan (Cle.). Liefert mit salzsaurem Äthylendiamin und Kaliumcyanid in Wasser eine Verbindung $C_{10}H_{14}N_4$ (s. u.) (Schlesinger, *B.* **47**, 2410; Ж. **46**, 1597).

Verbindung $C_{10}H_{14}N_4$ $\left(\text{vielleicht } NC\cdot C\!\!\begin{array}{c}\diagup CH_2————CH_2\diagdown\\ \!\!<\!NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\!>\!\!\\ \diagdown CH_2————CH_2\diagup\end{array}\!\!C\cdot CN\right)$. *B.* Aus Cyclohexandion-(1.4), salzsaurem Äthylendiamin und Kaliumcyanid in Wasser (Schlesinger, *B.* **47**, 2410; Ж. **46**, 1597). — Fast farbloser Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 110°. Unlöslich in Wasser, Methanol, Äther und Benzol; löst sich nicht in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure die Ausgangssubstanzen zurück. Gibt mit konz. Schwefelsäure geringe Mengen einer Säure.

Monosemicarbazon $C_7H_{11}O_2N_3 = OC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclohexandion-(1.4) und Semicarbazidacetat (Rimini, *G.* **46** II, 121). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221—222° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

4. ***1-Methyl-cyclopentandion-(2.3)*** $C_6H_8O_2 = \substack{OC\cdot CO\\H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen[1]). *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und findet sich daher im Holzteeröl (Meyerfeld, *Ch. Z.* **36**, 549). — Süß schmeckende Nadeln oder Platten mit 1 Mol H_2O(?) (aus Wasser). F: 106°. Siedet bei 210° unter geringer Zersetzung; ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Sublimiert leicht. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Äther und Petroläther. Leicht löslich in kaltem, alkalihaltigem Wasser und in konz. Schwefelsäure. Rötet Lackmuspapier. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette, nach Zusatz von Natriumacetat in dunkelrot umschlagende Färbung. Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Gelbfärbung ein. — 1-Methyl-cyclopentandion-(2.3) reduziert siedende Fehlingsche und warme ammoniakalische Silberlösung. Wird durch alkal. Permanganat-Lösung zu Oxalsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd oxydiert. Oxalsäure entsteht auch bei der Einw. von Salpetersäure bei 30—40°. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Natriumbicarbonat-Lösung 1-Methyl-cyclopentanol-(2 oder 3) oder ein Gemisch beider.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Rojahn, Rühl, *C.* **1926** I, 3319; Staudinger, Ruzicka, Reuss, *C.* **1927** II, 2282.

Reagiert mit Brom in Eisessig unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung entsteht Jodoform. Gibt mit Hydroxylamin ein Dioxim, mit Acetanhydrid eine Monoacetylverbindung (Syst. No. 740), mit Phenylhydrazin ein Osazon (Syst. No. 1967). — $NaC_6H_7O_2$. Gelbliches Pulver. Schmeckt süß. — $Mg(C_6H_7O_2)_2 + H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Zn(C_6H_7O_2)_2 + H_2O$. Krystalle.

Dioxim $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} HO\cdot N:C\cdot CH(CH_3) \\ HO\cdot N:\dot{C}\text{——}CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$. Krystalle (aus heißem Wasser). F: ca. 145—146° (Zers.) (MEYERFELD, *Ch. Z.* **36**, 550).

Diacetat des Dioxims $C_{10}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot CH(CH_3) \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:\dot{C}\text{——}CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$. *B.* Aus dem Dioxim des 1-Methyl-cyclopentandions-(2.3) und Essigsäureanhydrid (MEYERFELD, *Ch. Z.* **36**, 551). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 76°. Explodierte gelegentlich bei der Destillation im Vakuum bei 110°.

5. ***1-Formyl-cyclopentanon-(2)*** bezw. ***1-Oxymethylen-cyclopentanon-(2)*** $C_6H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2\dot{C}\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH\cdot CHO$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2\dot{C}\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C:CH\cdot OH$ *(S. 557)*. Gibt beim Hydrieren in verd. Methanol in Gegenwart von Palladium 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 625).

6. ***1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_6H_8O_2 = CH_3\cdot HC\!\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 557)*[1]). *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren einer äther. Lösung von Methylketen (STAUDINGER, *B.* **44**, 542). Durch Erwärmen von 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester mit Barytwasser auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* **49**, 2733). — F: 138° (SCH.), 140° (ST.). Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (SCH.; ST.). Löslich in Natronlauge (ST.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt (ST.). Die wäßr. Lösung zersetzt unlösliche Carbonate (SCH.). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 160° (SCH.). — Silbersalz. Blättrige Krystalle.

Dioxim $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot HC\!\!<\!\begin{matrix} C(:N\cdot OH) \\ C(:N\cdot OH) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 196—198° (Zers.) (SCHROETER, *B.* **49**, 2735). Schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform.

4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexandion-(2.3)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CO\text{——}CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 558)*. *B.* Durch Behandeln von 1.3-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) mit Kalilauge (W., *A.* **414**, 314; **437**, 180). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 62—63°. (W., *A.* **414**, 314). — Reduziert Silber-, Gold- und alkal. Cuprisalz-Lösungen (W.). Verhält sich stark ungesättigt gegen Permanganat (W.). Gibt mit 1 Mol Brom farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 180°, die sich in alkal. Lösung bei Luftzutritt unter Dunkelfärbung oxydieren; bei Einw. von überschüssigem Brom in Äther entsteht x.x.x-Tribrom-1-methyl-cyclohexandion-(2.3) (W., *A.* **418**, 52). Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge 2-Methyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) (W., *A.* **414**, 316). Liefert mit 1 Mol Semicarbazidacetat das Monosemicarbazon; mit viel Semicarbazidacetat bildet sich eine in Alkohol schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 240° (W., *A.* **414**, 315; **437**, 181; vgl. HARRIES, *B.* **35**, 1178).

Monosemicarbazon $C_8H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_7O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) und 1 Mol Semicarbazid in verd. Essigsäure (WALLACH, *A.* **414**, 315). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175° (W.).

x.x.x-Tribrom-1-methyl-cyclohexandion-(2.3) $C_7H_7O_2Br_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) in Äther (WALLACH, *A.* **418**, 52). — Platten (aus Äther oder Eisessig). F: 115—116°. — Liefert beim Behandeln mit Zink in Eisessig-Lösung 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) zurück. Löst sich in Alkalien unter Bildung einer bromhaltigen Säure.

2. ***1-Methyl-cyclohexandion-(2.4)*** bezw. desmotrope Formen, ***Methyldihydroresorcin*** $C_7H_{10}O_2 = OC\!\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dioxy-toluol mit Natriumamalgam in Natriumbicarbonat-Lösung im Kohlendioxyd-Strom (GILLING, *Soc.* **103**, 2033). — Öl. Wurde nicht rein erhalten.

[1]) Vgl. S. 309 Anm. 1.

Disemicarbazon $C_9H_{16}O_2N_6 = CH_3\cdot C_6H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexandion-(2.4) und Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (GILLING, *Soc.* **103**, 2034). — Rötliche amorphe Substanz. F: 224—225° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3. ***1-Methyl-cyclohexandion-(3.4)*** $C_7H_{10}O_2 = OC<{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Schütteln von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumnitrit und verd. Kalilauge und darauffolgendes Zusetzen von konz. Schwefelsäure zur Reaktionsflüssigkeit; das entstandene 4-Oximino-1-methyl-cyclohexanon-(3) zerlegt man durch Zufügen von konz. Salzsäure zur Suspension in wäßr. Formaldehyd-Lösung unter Kühlung (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 378; vgl. K., WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 528). — Nadeln. F: 35—36° (K., N., T.). Kp_{12}: 85° (K., N., T.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser (K., N., T.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung (K., N., T.). — Reagiert mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung (K., N., T.). Gibt mit Hydroxylamin (auch mit 1 Mol) ein Dioxim, mit Phenylhydrazin (auch mit 1 Mol) ein Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 140° (K., N., T.).

Ein hauptsächlich aus 1-Methyl-cyclohexandion-(3.4) bestehendes Präparat entstand durch Umsetzen von inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 2 Mol Brom in Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 320; **437**, 183).

Über Präparate von 1-Methyl-cyclohexandion-(3.4), die aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) entstanden waren, vgl. WALLACH, *A.* **414**, 320; **437**, 182.

Monoxim $C_7H_{11}O_2N = HO\cdot N:C<{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 158—159° (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 369). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 171° (K., WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 528). — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 4-Amino-1-methyl-cyclohexanon-(3) reduziert (K., N., T.). Gibt mit Hydroxylamin in Methanol oder mit Hydroxylaminacetat in Alkohol das Dioxim, mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure in Gegenwart von etwas Alkohol das Bis-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4), mit Isoamylnitrit und Acetylchlorid das 2.4-Dioxim des 1-Methyl-cyclohexantrions-(2.3.4) (K., N., T.).

Dioxim $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_7(:N\cdot OH)_2$. Zur Einheitlichkeit vgl. WALLACH, *A.* **437**, 185. — Krystalle (aus Methanol). F: 168° (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 375), 180—181° (W.). Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, sowie in Alkalien. — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure oder Natrium und Alkohol zu 3.4-Diamino-1-methyl-cyclohexan reduziert (K., N., T.). Die alkoh. Lösung gibt mit Kupfer- und Eisensalzen braune Niederschläge, mit Kobaltsalzen eine dunkelrote Färbung (K., N., T.). — $NiC_7H_{10}O_2N_2 + C_7H_{12}O_2N_2$. *B.* Aus dem Dioxim und Nickelnitrat in Alkohol (K., N., T.). Rotvioletter Niederschlag. Sehr wenig löslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen.

4. ***1-Methyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<{CO\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. $HC<{C(OH)\cdot CH_2 \atop CO\text{—}CH_2}>CH\cdot CH_3$, ***Dihydroorcin, Methyldihydroresorcin*** *(S. 558)*. Die Bildung aus 2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 170) verläuft mit besserer Ausbeute bei Anwendung von Soda oder Natriumäthylat an Stelle von konz. Alkali (USPENSKI, Ж. **47**, 747; *C.* **1916** I, 1026). — *Darst.* Man erhitzt etwas mehr als 1 Mol Acetessigsäureäthylester und 1 Mol Crotonsäureäthylester mit 1 Mol Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad, erhitzt das Reaktionsprodukt mit 2 Mol Kaliumhydroxyd in Wasser zum Sieden und kocht die Flüssigkeit nach dem Ansäuern bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 605). — Krystalle (aus Essigester). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 75—85°, wasserfrei bei 128° (CR., R.), 127° (GILLING, *Soc.* **103**, 2032). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und höher- und niedrigerschmelzendes 1-Methyl-cyclohexandiol-(3.5) (CR., R.). Beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure bilden sich die beiden Formen des Äthyläthers des 1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) (Syst. No. 740) (G.). — $AgC_7H_9O_2$. Citronengelb; wird am Licht dunkel (G.).

Disemicarbazon $C_9H_{16}O_2N_6 = CH_3\cdot C_6H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Dihydroorcin und Semicarbazidacetat in Alkohol (GILLING, *Soc.* **103**, 2032). — Weiße, amorphe Substanz. Wird bei 215° dunkel, zersetzt sich bei 225°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

5. ***1-Formyl-cyclohexanon-(2)*** bezw. ***1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CHO$ bezw. $H_2C<{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$ *(S. 558)*. Zur Bildung aus Cyclohexanon, Isoamylformiat und Natrium in Äther vgl. BORSCHE, *A.* **377**,

84. — Kp_{14}: 87—89° (v. AUWERS, *A.* **415**, 216), 87° (B.). An verschiedenen Präparaten wurde gefunden: $D_4^{14,9}$: 1,0894; $D_4^{15,1}$: 1,0904 (v. AU.); $n_\alpha^{14,9}$: 1,5089; $n_D^{14,9}$: 1,514; $n_\beta^{14,9}$: 1,5298; $n_\gamma^{14,9}$: 1,5451; $n_\alpha^{15,35}$: 1,5096; $n_D^{15,35}$: 1,515; $n_\beta^{15,35}$: 1,5301; $n_\gamma^{15,35}$: 1,5454 (v. AU.). — Verharzt schnell beim Aufbewahren (B.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 623; J. D. RIEDEL, D. R. P. 266405; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1184). Kondensiert sich mit Cyanacetamid in verd. Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin zu β-[2-Oxo-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid (Syst. No. 1332) und 2-Oxy-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3336); bei der Kondensation mit Cyanessigester in alkoh. Ammoniak entsteht nur die erste Verbindung (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1354). Liefert mit Anilin 1-Phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2) (B.).

6. ***1-Acetyl-cyclopentanon-(2)***, 1-Äthylon-cyclopentanon-(2) $C_7H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 558)*. *B.* {Aus δ-Acetyl-n-valeriansäure-äthylester .... (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1402)}; *Bl.* [4] **7**, 716).

7. ***1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(3.4)*** $C_7H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von Diketoapocamphersäuredimethylester (Syst. No. 1353a) mit verd. Schwefelsäure (BLANC, THORPE, *Soc.* **99**, 2012; *Bl.* [4] **9**, 1070). — Nadeln. F: 45°. Kp_{746}: 197°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Kalilauge. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. Gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 167°. — Kaliumsalz. Flitter.

8. ***1-Methyl-2-formyl-cyclopentanon-(3)*** bezw. ***2-Methyl-1-oxymethylen-cyclopentanon-(5)*** oder ***1-Methyl-3-formyl-cyclopentanon-(4)*** bezw. ***3-Methyl-1-oxymethylen-cyclopentanon-(5)*** $C_7H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot C_5H_6O\cdot CHO$ bezw. $CH_3\cdot C_5H_5O:CH\cdot OH$ *(S. 558)*. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2552. — *B.* Durch Behandeln von inakt. (R., Priv.-Mitt.) 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit Ameisensäureäthylester und Natriumäthylat in Äther (R., L., *Soc.* **101**, 2551). — Leichtflüchtige Krystalle. F: 57—58°. Kp_{12}: 77°. Löst sich mit citronengelber Farbe in Sodalösung. — Kupfersalz. Mit tiefgrüner Farbe löslich in Wasser und verd. Alkohol.

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2$.

1. ***1-Acetyl-cyclohexanon-(2)***, 1-Äthylon-cyclohexanon-(2) $C_8H_{12}O_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 559)*. *B.* {Durch Kondensation von Cyclohexanon .... (LESER, *C. r.* **141**, 1032}; *A. ch.* [8] **26**, 232; BORSCHE, *A.* **377**, 87). — Kp_{11}: 97—98° (B.). D°: 1,075 (L.). — Das Natriumsalz spaltet beim Behandeln mit Alkyljodiden Cyclohexanon ab, das Kaliumsalz liefert mit Äthyljodid 1-Äthyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2) (L.). Kondensiert sich mit Cyanacetamid zu der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ (s. u.) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1367). Gibt mit m-Amino-phenol in Eisessig 2-[3-Oxy-phenylimino]-1-acetyl-cyclohexan (B.). — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$. F: 160—161° (B.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (B.).

Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$. *B.* Aus 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) und Cyanacetamid in verd. Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1367). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bei 290°. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren unverändert ausgefällt. — Gibt mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 150—160° eine Verbindung $C_{10}H_{12}ON$ (F: 235°; färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot).

Dioxim $C_8H_{14}O_2N_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C(:N\cdot OH) \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Prismen. F: 149° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 233).

Monosemicarbazon $C_9H_{15}ON_3$ = $C_8H_{12}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 162—163° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 233).

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix} C(OH)\cdot CH_2 \\ CO\text{——}CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$, ***Dimethyldihydroresorcin*** *(S. 559)*. F: 145—148° (ZELINSKI, USPENSKI, *Ж.* **45**, 832). Löslich in ca. 15 Tln. heißem Benzol (Z., U.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 1.1-Dimethyl-cyclohexandiol-(3.5) (Z., U., *Ж.* **45**, 831; *B.* **46**, 1466; CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 604) und geringe Mengen 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) (CR., R.). Bei

der Einw. von Phosphorpentabromid auf Dimethyldihydroresorcin erhält man 5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 6-Brom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (CROSSLEY, SMITH, *Pr. chem. Soc.* **28** [1913], 333; vgl. *Soc.* **103**, 989; CR., BARTLETT, *Soc.* **103**, 1297; CR., *Soc.* **103**, 2179). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhält man neben 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) eine geringe Menge einer Verbindung $C_{20}H_{26}O_5$ (s. u.) (CR., R., *Soc.* **101**, 1529).

Verbindung $C_{20}H_{26}O_5$. *B.* In geringer Menge neben 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) beim Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1530). — Tafeln (aus Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, in Aceton, Alkohol und Essigester in der Wärme. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge quantitativ 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5).

4.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Dibromdimethyldihydroresorcin $C_8H_{10}O_2Br_2 = Br_2C<^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. Diese Formel kommt der *Hptw. Bd. VIII, S. 7* als Hypobromit des 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) formulierten Verbindung zu (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1202; GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 2603). — *B.* Durch Behandeln von Dimethyldihydroresorcin in wäßrig-alkoholischer Sodalösung mit Bromwasser oder alkoh. Bromlösung (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1405). — Liefert mit 1 Mol N-Methyl-N-phenyl-hydrazin in kaltem Alkohol das 3.4.5-Tris-[N-methyl-N-phenyl-hydrazon] des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5), in Pyridin außerdem noch das 4-Mono-[N-methyl-N-phenyl-hydrazon] des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5); das Monohydrazon entsteht als Hauptprodukt in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kaliumäthylat (L.).

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.5)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH(CH_3)\cdot CO}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Schütteln von x.x-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(5) vom Schmelzpunkt 60—61° mit verd. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 326). Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) durch Oxydation mit $KMnO_4$ und darauffolgende Wasserabspaltung (WALLACH, *A.* **437**, 185). — Krystalle (aus stark verdünntem Methanol). F: 71—72°. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid eine schwarzviolette Färbung. — Wirkt in wäßr. Lösung stark reduzierend. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht 2.4-Dimethyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1).

4. ***3-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2)*** bezw. ***3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<^{CH(CH_3)\cdot CO}_{CH_2 — CH_2}>CH\cdot CHO$ bezw. $H_2C<^{CH(CH_3)\cdot CO}_{CH_2 — CH_2}>C:CH\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Isoamylformiat und Natrium in Äther (J. MEYER, Diss. [Göttingen 1913], S. 38; v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* **48**, 1229). — Kp_{10}: 79,2—79,4° (v. AU., K.); Kp_{38}: 112—114° (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1361). $D_4^{15,25}$: 1,0555 (v. AU., K.). $n_\alpha^{15,4}$: 1,5015; $n_D^{15,4}$: 1,507; $n_\beta^{15,4}$: 1,5212 (v. AU., K.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 622; v. AU., K.). Liefert beim Kondensieren mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin 2-Oxy-8-methyl-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3336) (S.-G.).

5. ***1-Methyl-3-formyl-cyclohexanon-(4)*** bezw. ***3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2 — CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $H_2C<^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2 — CO}>C:CH\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und einem Ameisensäureester in Äther (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1361). — Kp_{25-27}: 108—109°. — Gibt bei der Kondensation mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin 2-Oxy-6-methyl-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3336), in Gegenwart von alkoh. Ammoniak β-[6-Oxo-3-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid (Syst. No. 1332).

6. ***4-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2)*** bezw. ***4-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CHO$ bezw. $CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$ *(S. 563)*. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) von unbekanntem optischen Verhalten (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 623). Bei der Kondensation mit Cyanacetamid entsteht je nach den Bedingungen 2-Oxy-7-methyl-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3336) oder β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid (Syst. No. 1332) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1359).

7. ***1-Propionyl-cyclopentanon-(2)***, 1-[Propylon-(1¹)]-cyclopentanon-(2) $C_8H_{12}O_2 = \frac{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 563)*. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 715). Gibt mit Hydrazinhydrat und Wasser ein Pyrazolderivat $C_8H_{12}N_2$ (Syst. No. 3469). — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$. Graue Blättchen (aus Alkohol). Löst sich mit grüner Farbe in heißem Alkohol. — $Mg(C_8H_{11}O_2)_2$. Nadeln mit 2 Mol H_2O (aus Alkohol). F: 113—114° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Disemicarbazon $C_{10}H_{18}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_7\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Propionyl-cyclopentanon-(2) und Semicarbazidhydrochlorid in Natriumacetat-Lösung unter Kühlung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 716). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 236° (MAQUENNEscher Block). Löslich in siedendem Alkohol.

8. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentandion-(3.4)*** $C_8H_{12}O_2 = \frac{OC\cdot CH(CH_3)}{OC\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 1.1.5 (oder 1.2.2)-Trimethyl-cyclopentandion-(3.4 bezw. 4.5)-carbonsäure-(2 bezw. 1) auf 160° (BLANC, THORPE, *Soc.* **99**, 2011; *Bl.* [4] **9**, 1068). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 83°. Sublimiert bei 70°. Schwer löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Liefert ein in konz. Kalilauge schwer lösliches Kaliumsalz. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 162°.

Dioxim $C_8H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3C_5H_3(:N\cdot OH)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172° (Zers.) (BLANC, THORPE, *Soc.* **99**, 2012; *Bl.* [4] **9**, 1070).

9. ***1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_8H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot HC<\frac{CO}{CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen[1]). *B.* Durch Erwärmen von 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Bariumhydroxyd und Wasser auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* **49**, 2736). — Krystalle (aus Ligroin). F: 76—78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Wasser. Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 132,5—133,5°. — $AgC_8H_{11}O_2$. Blättchen (aus Wasser).

10. ***1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C<\frac{CO}{CO}>C(CH_3)_2$ *(S. 563)*[1]). Beim Überleiten der verdünnten Dämpfe über eine glühende Platinspirale entsteht Dimethylketen (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **44**, 2215). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 160—180° oder beim Kochen mit verd. Natronlauge Isobutyron (ST., *B.* **44**, 529). Die beim Erhitzen mit konz. Ammoniak entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 108° ist das Monoimid (WEDEKIND, MILLER, *B.* **43**, 835). Beim Erhitzen mit Anilin und Äther auf 150° entsteht neben Isobuttersäure-anilid eine bei 95—96° schmelzende Verbindung (ST., *B.* **44**, 529).

Monoimid des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandions-(2.4) $C_8H_{13}ON = (CH_3)_2C<\frac{C(:NH)}{CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4) mit 20%igem Ammoniak im Rohr auf 80—130° (WEDEKIND, MILLER, *B.* **43**, 835; vgl. WED., WEISSWANGE, *B.* **39**, 1640). — Nadeln (aus Benzol). F: 108,5°. Ist sublimierbar. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Ziemlich leicht löslich in Mineralsäuren. — Ist beständig gegen siedendes Wasser. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren erfolgt Spaltung in die Ausgangsmaterialien. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 162°.

6. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2$.

1. ***1-Propionyl-cyclohexanon-(2)***, 1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexanon-(2) $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 564)*. Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat 3-Äthyl-1 (oder 2)-carbaminyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 720). — $Cu(C_9H_{13}O_2)_2$. Grünlichgraue Krystalle mit 1 Mol H_2O (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol mit dunkelgrüner Farbe.

2. ***1-Isopropyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-Isopropyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\frac{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $HC<\frac{C(OH)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$, ***Isopropyldihydroresorcin*** *(S. 564)*. *B.* (Aus 2-Iso-

[1]) Vgl. S. 309 Anm. 1.

propyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester .... (CROSSLEY, Soc. 81, 678)} oder direkt durch Umsetzen von Malonester, Isobutylidenaceton und Natriumäthylat in Alkohol und Kochen der Reaktionsflüssigkeit erst mit Kalilauge, dann mit Schwefelsäure (CR., PRATT, Soc. 107, 173). — Isopropyldihydroresorcin gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) und 1-Isopropyl-cyclohexandiol-(3.5) (CR., RENOUF, Soc. 107, 607). Gibt beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid in Chloroform 3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (CR., PR.). Beim Erhitzen mit Anilin und Benzol entsteht das Monoanil (Syst. No. 1604) (CR., PR.).

3. ***1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3)***, 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3) $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 564)*. Kp_{12}: 110° (BORSCHE, A. 377, 90). — Gibt mit $NaHSO_3$ eine krystallisierte Additionsverbindung (LESER, A. ch. [8] 26, 235). Bei langem Schütteln mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_9H_{15}ON$ (s. u.) (L.). Umsetzungen mit Anilin und mit m-Amino-phenol: B.

Verbindung $C_9H_{15}ON$. *B.* Durch Schütteln von 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (LESER, A. ch. [8] 26, 236). — Krystalle (aus Wasser). F: 102°. — Bleibt beim Kochen mit verd. Natronlauge unverändert.

4. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5), Trimethyldihydroresorcin*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CH_3)\\CO\text{———}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 565)*. Nadeln (aus Wasser). F: 99,5—100° (CROSSLEY, RENOUF, Soc. 99, 1105), 99—100° (USPENSKI, Ж. 47, 743; C. 1916 I, 1026). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Benzol (U.). Die gesättigte wäßr. Lösung reagiert sauer (U.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandiol-(3.5) (CR., R., Soc. 107, 607; U.) und 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) (CR., R., Soc. 107, 607). Gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid ein Gemisch von 5-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(4)-on-(3) und 3-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) sowie Trimethyldihydroresorcinanhydrid (Syst. No. 740) (CR., R., Soc. 99, 1106). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat 1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) (CR., R., Soc. 101, 1536). Beim Erhitzen mit Anilin und Benzol entsteht ein Monoanil (Syst. No. 1604) (CR., R.).

5. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5), Trimethyldihydrobrenzcatechin*** $C_9H_{14}O_2 = OC\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 565)*. *B.* Durch Schütteln von x.x-Dibrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexanon-(5) mit verd. Kalilauge (WALLACH, A. 414, 329). — Krystalle (aus sehr verd. Methanol). F: 89—90°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Die wäßr. Lösung wirkt stark reduzierend. Gibt mit Kalilauge bei 140° 1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(3). Reagiert nicht mit Semicarbazid.

6. ***1-Methyl-1-propionyl-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{smallmatrix}H_2C\text{—}CO\\H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung von 1-Propionyl-cyclopentanon-(2) und Methyljodid (BLAISE, KOEHLER, Bl. [4] 7, 717). — Kp_{12}: 94—96°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Durch Einw. von Kalilauge entsteht δ-Propionyl-n-capronsäure.

7. ***1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandion-(3.4)*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2C\cdot CO\\(CH_3)_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CO$. Vgl. 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5), Syst. No. 740.

5.5-Dibrom-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentandion-(3.4) $C_9H_{12}O_2Br_2 = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2C\text{—}CO\\(CH_3)_2C\cdot CBr_2\end{smallmatrix}\!>\!CO$ [1]). *B.* Aus 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (Syst. No. 740) und 1 Mol Brom in Eisessig (FRANCIS, WILLSON, Soc. 103, 2245). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch Einw. von konz. Schwefelsäure, von Zinkstaub und Eisessig, teilweise auch durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder Aceton in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol das Diacetat des 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandiol-(5.5)-dions-(3.4) (Syst. No. 694). Bei der Einw. von Alkalien erhält man eine bromfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 68°. Gibt mit Diazomethan in Äther eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ (S. 317).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] INGOLD, SHOPPEE, Soc. 1928, 383.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_2Br_2$. *B.* Aus 5.5-Dibrom-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentandion-(3.4) und Diazomethan in Äther (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2246). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 190°.

8. ***1.1-Dimethyl-2.5-diformyl-cyclopentan*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CHO)\\ H_2\dot{C}\cdot CH(CHO)\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Apobornylen mit Ozon in Eisessig (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 315; K., ROSCHIER, *A.* **429**, 185; R., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **10**, No. 1, S. 7; *C.* **1919** I, 728). — Wurde nicht rein erhalten. — Kp_{10}: ca. 115—125° (K., H.). — Ist sehr unbeständig. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt beim Schütteln mit Kaliumcarbonat-Lösung Apocamphersäure.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptandion-(2.3)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CO\\ H_2\dot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$.

2-Monoxim, 2-Nitroso-1.1.4-trimethyl-cyclohepten-(2)-ol-(3), Nitrosotetrahydroeucarvon $C_{10}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_3C_7H_7O\!:\!N\cdot OH$ bezw. $(CH_3)_3C_7H_8O\cdot NO$. *B.* Aus Tetrahydroeucarvon, Amylnitrit und konz. Salzsäure (WALLACH, *A.* **403**, 89). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 104—105° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol.

2. ***α.γ-Dioxo-α-cyclohexyl-butan, Hexahydrobenzoyl-aceton*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Hexahydroacetophenon, Essigester und Natriumäthylat (GODCHOT, *C. r.* **151**, 1132). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 103—105°. D^{15}: 0,9933. Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Einw. von Hydroxylamin und Phenylhydrazin: G. — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Grünliche Nadeln (aus Benzol). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol in der Kälte.

3. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexandion-(5.6)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $OC\!<\!\begin{matrix}CO\text{——}CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen[1]). *B.* Beim Schütteln von flüssigem x.x-Dibrom-1-methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(5) mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 360). — Krystalle (aus Methanol). F: 47—48°. Gibt mit Eisenchlorid eine intensive Färbung. — Zerfließt im Exsiccator zu einem gelben Öl. Beim Erhitzen mit 33%iger Kalilauge auf 140° erhält man eine (nicht rein dargestellte) Säure $C_{10}H_{18}O_3$, die beim Destillieren mit Schwefelsäure und Bleidioxyd 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5) liefert.

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandion-(2.3), p-Menthandion-(2.3)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CO\text{—}CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

a) Höherschmelzendes p-Menthen-(1)-ol-(2)-on-(3)(?), Buccocampher, Diosphenol $C_{10}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\ C(OH)\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$(?) *(S. 566)*. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **437**, 148. — *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren durch Einw. von verd. Kalilauge auf akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3) (W., *A.* **414**, 337; vgl. CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 571) oder auf linksdrehendes oder inakt. 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) (W., *A.* **414**, 355; vgl. C., POCCIANTI, *R. A. L.* [5] **23** I, 352); wird von dem niedrigerschmelzenden Isomeren durch Umlösen aus Methanol getrennt (W.). Durch Oxydation von p-Menthen-(1)-on-(3) mit Permanganat in Aceton-Lösung bei 0° und Destillation des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure (W., *A.* **437**, 157; vgl. ROBERTS, *Soc.* **107**, 1467). Aus dem öligen Diosphenol durch Lösen in Natronlauge und Ansäuern (W., *A.* **437**, 159). Aus dem niedrigerschmelzenden Isomeren durch Einw. von Alkali oder durch Aufbewahren (W., *A.* **414**, 340). — Riecht in der Wärme stechend und mentholähnlich (W., *A.* **414**, 339). F: 82° bis 83° (W., *A.* **414**, 339), 84° (C., *R. A. L.* [5] **22** II, 571). Kp: 233—234° (W.). Nicht ganz leicht löslich in kaltem Methanol und Äther (W., *A.* **414**, 338). Die bei 15° gesättigte alkoholische Lösung ist 0,25 n (MAYER, *R. A. L.* [5] **23** I, 441). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MAYER. — Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig Monobrombuccocampher (C.; W., *A.* **418**, 38), mit 2 Mol Brom in Eisessig bei 60° eine Verbindung $C_{10}H_{15}O_2Br$(?) (S. 318), mit überschüssigem Brom in Äther Dibrombuccocampher (W., *A.* **418**, 42). Geht beim

[1]) So formuliert auf Grund einer Privat-Mitteilung von WALLACH.

Erhitzen mit Kalilauge in 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2) über (C.; W., *A.* **414**, 342). Gibt ein bei 113—114° schmelzendes Phenylurethan (W., *A.* **437**, 158).

b) Niedrigerschmelzendes p-Menthen-(1)-ol-(2)-on-(3)(?), niedrigerschmelzendes Diosphenol $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C{<}{CH_2-CH_2 \atop C(OH)\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$(?). Ist nach WALLACH (*A.* **414**, 346) ein Stereoisomeres des bei 83° schmelzendes Diosphenols. — *B.* Neben dem bei 83° schmelzenden Isomeren durch Einw. von Kalilauge auf akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3) (W., *A.* **414**, 337) oder auf linksdrehendes oder inakt. 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) (W., *A.* **414**, 355). — Stark riechende Prismen (aus Methanol). F: 36—38° (W., *A.* **414**, 340). Ist sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Natronlauge. Wäßr. Lösungen geben mit Eisenchlorid eine schwarzviolette Färbung. — Wandelt sich beim Aufbewahren in festem Zustande oder in alkal. Lösung in die höherschmelzende Form um. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbersalz-Lösungen. Gibt beim Bromieren und beim Erhitzen mit Kalilauge die gleichen Produkte wie das bei 83° schmelzende Isomere.

c) p-Menthen-(3)-ol-(3)-on-(2)(?), öliges Diosphenol $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$(?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **437**, 151, 159. — *B.* Durch Oxydation von inakt. Carvenon mit Permanganat in Aceton-Lösung bei 0° und Destillation des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **437**, 159). — Öl. Gibt mit Eisenchlorid eine starke Färbung. Wandelt sich beim Lösen in Alkalien und Ansäuern in das bei 83° schmelzende Diosphenol um. Liefert mit Phenylisocyanat eine bei 165—166° schmelzende Verbindung.

Verbindung $C_{10}H_{15}O_2Br$(?). *B.* Aus Diosphenol vom Schmelzpunkt 83° und 2 Mol Brom in Eisessig bei 60° (WALLACH, *A.* **418**, 42). — Gelbliche Kryställchen (aus Chloroform oder in Alkohol). F: 100—101° (Zers.). Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien. — Liefert bei längerer Einw. von Brom in Eisessig ein alkaliunlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 162°.

Monoxim $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_6O(:N\cdot OH)$ *(S. 566)*. *B.* Aus Diosphenol vom Schmelzpunkt 83° und 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in überschüssiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (WALLACH, *A.* **437**, 171). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 124°. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

Dioxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_6(:N\cdot OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen des höherschmelzenden oder öligen Diosphenols mit Hydroxylaminhydrochlorid in überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbad (WALLACH, *A.* **437**, 172). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 197°. Die Lösung in Alkalien ist farblos. — Die Lösungen geben mit Nickelsalzen sehr schwer lösliche orangefarbene Fällungen.

Monosemicarbazon (?) $C_{11}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_6O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$(?). Warzen. F: 219—220° (Zers.) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 571). Färbt sich am Licht gelb.

x-Brom-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexandion-(2.3), Monobrom-buccocampher $C_{10}H_{15}O_2Br$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **418**, 41. — *B.* Aus höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem Diosphenol oder einem Gemisch beider und 1 Mol Brom in Eisessig oder Chloroform (W., *A.* **418**, 38; vgl. W., *A.* **414**, 341; CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 572). — Krystalle (aus Methanol), Tafeln (aus Petroläther). F: 85° (C.), 77—78° (W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. (C.). — Färbt sich an der Luft braun (W.). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Verflüssigung (C.). Liefert beim Erhitzen auf ca. 130° 3-Methyl-6-isopropyl-brenzcatechin, bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dessen (nicht isoliertes) Diacetylderivat (C., *R. A. L.* [5] **23** II, 33; vgl. C., *R. A. L.* [5] **22** II, 573). Gibt bei weiterer Einw. von Brom Dibrom-buccocampher (W.). Geht bei der Einw. von verd. Kalilauge in ein Oxythymochinon über (C., *R. A. L.* [5] **22** II, 572); in Abwesenheit von Luft findet die Reaktion nicht statt (W.).

x.x-Dibrom-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexandion-(2.3), Dibrom-buccocampher $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ *(S. 566)*. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **418**, 47. — *B.* Aus dem höherschmelzenden oder niedrigerschmelzenden Diosphenol oder einem Gemisch beider und überschüssigem Brom in Äther oder durch Bromieren von Monobrom-buccocampher (W., *A.* **418**, 44). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 44—45°. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig Diosphenol zurück. Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht ein Öl (Kp_{11}: 30—40°), das bei der Oxydation durch Luft in alkal. Lösung ein Oxythymochinon liefert. Bei vorsichtiger Umsetzung mit verd. Kalilauge erhält man eine Säure $C_{10}H_{18}O_5$ (s. u.), bei energischer Einw. von Kalilauge entsteht Pulegenon.

Säure $C_{10}H_{18}O_5$. *B.* Durch allmähliches Auflösen von Dibrom-buccocampher in kalter verdünnter Kalilauge und Ansäuern der Lösung (WALLACH, *A.* **418**, 47). — Prismen mit

1 Mol H_2O (aus Wasser). F: 88—89°. — Die alkal. Lösung gibt mit Jod die Jodoformreaktion. Gibt bei der trocknen Destillation oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Alkalien Pulegenon. — $AgC_{10}H_{17}O_5$. Leicht löslich in Wasser; lichtempfindlich.

5. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandion-(2.6 oder 3.5), p-Menthandion-(2.6 oder 3.5)*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC{<}^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dioxy-thymochinon [1]) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 100° (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 25). — Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei 145°. F: 170°. Zersetzt sich im Exsiccator.

6. ***1.1-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexanon-(3)***, 1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3) $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C{<}^{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}_{CH_2\text{———}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen (*S. 567*). *Darst.* Man trägt 300 g 2-Methyl-nonen-(2)-dion-(6.8) allmählich in 900 g konz. Schwefelsäure ein, wobei man die Temperatur möglichst nicht über 0° steigen läßt, und gießt die Reaktionsflüssigkeit in 4—5 l Eiswasser; Ausbeute 170 g (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 243). — Nach Schimmel riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 110—111°. Löslich in verd. Alkalien.

7. ***1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3)***, 1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3) $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot HC{<}^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen (*S. 567*). Kp_{13}: 112—113° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 255). — Liefert bei der Hydrolyse mit siedender Alkalilauge 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) und wenig 6-Oxo-2.2-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1).

Dioxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. F: 129—130° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 255).

8. ***1.4-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2)***, 1.4-Dimethyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2) $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}^{CO\cdot CH_3}_{CH_3}$ (*S. 567*). Kp: 246° bis 247° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 239). Unlöslich in Alkalien. — Reagiert nicht mit Methylmagnesiumjodid.

9. ***1.1.4.4-Tetramethyl-cyclohexandion-(2.5)*** oder ***1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexandion-(3.6)*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C{<}^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}{>}C(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC{<}^{CO\cdot CH(CH_3)}_{CH(CH_3)\cdot CO}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten aus p-Xylochinon und Methylmagnesiumjodid (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* **384**, 305). — Prismen (aus Gasolin oder Wasser). Riecht borneol- und pfefferminzartig. F: 110—111°. Ist sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Alkohol in der Kälte. Schwer löslich in Alkalien. Wird bei Berührung mit Alkalien hellgelb und fluoresciert schließlich schwach gelbgrün. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort.

Disemicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_6 = (CH_3)_4C_6H_4(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Tetramethyl-cyclohexandion und Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* **384**, 306). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 330° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr wenig in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

10. ***1-Methyl-1-isobutyryl-cyclopentanon-(3) (?)***, „Oxyfenchon" $C_{10}H_{16}O_2 = $ $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ \vert \\ OC\cdot CH_2\end{matrix}{>}C{<}^{CO\cdot CH(CH_3)_2}_{CH_3}$ (*vgl. S. 99*) [2]). *B.* Durch Reduktion von tert.-Nitro-d-fenchon (?) (S. 76) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, ЖК. **35**, 958; *C.* **1904** I, 282; NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA, ЖК. **47**, 1611; *J. pr.* [2] **108**, 36). — Kp_{11}: 126,5—127°. D_4^{20}: 1,0028. n_D^{20}: 1,4641. $[\alpha]_D$: —46,59° (in Alkohol; p = 10,5). — Färbt sich langsam dunkel.

Dioxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_5H_6(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124° (NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA, ЖК. **47**, 1613; *J. pr.* [2] **108**, 37). Leicht löslich in Methanol.

Disemicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_6 = CH_3\cdot C_5H_6(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich bei 220° (NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA, ЖК. **47**, 1613; *J. pr.* [2] **108**, 37). Sehr wenig löslich in Methanol.

---

[1]) Bezifferung des Thymochinons s. S. 358.

[2]) Konstitution nach NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA (ЖК. **54**, 165; *J. pr.* [2] **108**, 31).

11. ***1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{10}H_{16}O_2 = \frac{H_2C \cdot CO}{H_2C \cdot CH_2} > C < \frac{CO \cdot C_2H_5}{C_2H_5}$.
B. Aus der Natriumverbindung des 1-Propionyl-cyclopentanons-(2) und Äthyljodid (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 718). — Kp_{12}: 107—108°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Gibt mit kalter verdünnter Kalilauge δ-Propionyl-önanthsäure.

12. ***1.1-Dimethyl-2-formyl-4-acetyl-cyclopentan(?)*** $C_{10}H_{16}O_2$ (s. nebenstehende Formel). *B.* Durch Ozonisierung von γ-Fenchen (ROSCHIER, *C.* **1919** I, 729; KOMPPA, R., *C.* **1918** I, 622; *A.* **470**, 147). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbliches Öl von charakteristischem Aldehydgeruch. Kp_{10}: 118—120°. D_4^{20}: 1,02. n_D^{20}: 1,47. — Verändert sich rasch beim Aufbewahren an der Luft.

$(CH_3)_2C—CH \cdot CHO$ / CH_2 (?) / $H_2C—CH \cdot CO \cdot CH_3$

Disemicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_6 = C_{10}H_{16}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2-formyl-4-acetyl-cyclopentan(?) und Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (ROSCHIER, *C.* **1919** I, 729; KOMPPA, R., *A.* **470**, 148). — Körnchen (aus Alkohol). F: 219° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

13. ***Pinonaldehyd*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot HC < \frac{CH_2}{C(CH_3)_2} > CH \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen des Ozonids aus schwach rechtsdrehendem Pinen in Eisessig-Lösung auf 90° (HARRIES, v. SPLAWA-NEYMAN, *B.* **42**, 879; *C.* **1916** II, 994; H., Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 460). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 119—124°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{19}: 1,022. n_α^{19}: 1,465; n_D^{19}: 1,469. $[\alpha]_D^{19}$: +15° (unverdünnt). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Beim Aufbewahren an der Luft und bei der Oxydation mit Permanganat entsteht eine ölige rechtsdrehende Pinonsäure.

Disemicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_6 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Kugelförmige Aggregate (aus 50%igem Alkohol). F: 214—215°, in einem Falle 220° (HARRIES, v. SPLAWA-NEYMAN bei HARRIES, Untersuchungen über das Ozon [Berlin 1916], S. 462; vgl. H., v. SP.-N., *B.* **42**, 880).

8. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-formyl-cyclohexanon-(3), 2-Formyl-menthon*** bezw. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-oxymethylen-cyclohexanon-(3), 2-Oxymethylen-menthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot HC < \frac{CH(CHO) \cdot CO}{CH_2 —— CH_2} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $CH_3 \cdot HC < \frac{C(:CH \cdot OH) \cdot CO}{CH_2 —— CH_2} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 568).* Kp_{16}: 125,8—126° (v. AUWERS, *A.* **415**, 217). $D_4^{15,5}$: 1,0010 (v. AU.). $n_\alpha^{15,5}$: 1,4956; $n_D^{15,5}$: 1,500; $n_\beta^{15,5}$: 1,5127; $n_\gamma^{15,5}$: 1,5250 (v. AU.). — Liefert bei der Hydrierung mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium 2-Methyl-menthon von unbekanntem optischem Verhalten (KÖTZ, SCHAEFFER, *B.* **45**, 1954; *J. pr.* [2] **88**, 624). Kondensiert sich mit Cyanacetamid zu 2-Oxy-5-methyl-8-isopropyl-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3336) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1362).

2. ***4-Methyl-1-äthyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot HC < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CO} > C < \frac{CO \cdot CH_3}{C_2H_5}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) bei aufeinanderfolgender Einw. von Kaliumäthylat und Äthyljodid (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 241). — Kp: 255—260°. — Reagiert nicht mit Methylmagnesiumjodid.

3. ***1.1.2-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{11}H_{18}O_2 = H_2C < \frac{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{CH_2 —— CO} > C < \frac{CO \cdot CH_3}{CH_3}$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 1.1-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexanons-(3) und Methyljodid (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 254). — Kp_{16}: 121—122°.

4. ***1.1.4-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CO} > C < \frac{CO \cdot CH_3}{CH_3}$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexanons-(3) und Methyljodid (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 257). — F: 43°. Kp_{20}: 122—124°; Kp_{747}: 229—230°.

Monoxim $C_{11}H_{19}O_2N = C_{11}H_{18}O:N \cdot OH$. Prismen. F: 159° (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 259).

9. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{20}O_2$.

1. ***4-Methyl-1-isopropyl-1-acetyl-cyclohexanon-(2), 4-Acetyl-menthon*** $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC < \frac{CH_2 \cdot CO}{CH_2 \cdot CH_2} > C < \frac{CH(CH_3)_2}{CO \cdot CH_3}$ *(S. 569).* Schwach minzenartig riechende

Flüssigkeit. D^{18}: 0,967 (LESER, *A. ch.* [8] **26**, 241). — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge eine geringe Menge rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) (S. 37).

2. ***1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_{12}H_{20}O_2 = (C_2H_5)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. S. 309, Anm. — *B.* Durch tagelanges Erhitzen von Diäthylketen auf 100° (STAUDINGER, MAIER, *A.* **401**, 297). — Campherähnlich riechende Krystalle. F: 23—24° (ST., M.). Kp_{15}: 95—97° (ST., M.); Kp_{25}: 115—117°; Kp: 230° (v. AUWERS, *B.* **51**, 1128). $D_4^{16,8}$: 0,9463; $D_4^{17,2}$: 0,9456 (v. AU.). $n_\alpha^{16,8}$: 1,4499; $n_D^{16,8}$: 1,452; $n_\beta^{16,8}$: 1,4584; $n_\gamma^{16,8}$: 1,4633 (v. AU.). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge auf 150° *a.a.a'.a'*-Tetraäthyl-aceton und eine geringe Menge Diäthylessigsäure (ST., M.).

3. ***Diketon*** $C_{12}H_{20}O_2$ ***von unbekannter Konstitution aus Caryophyllen.*** *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Caryophyllenozonid mit Eisessig auf 95—110° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3674). — Öl. Kp_9: 137—142° (korr.). D^{20}: 0,9598. n_D: 1,4622. a_D: +39°. — Ist beständig gegen FEHLINGsche Lösung; reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlösung. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder alkal. Bromlösung *a.a*-Dimethyl-bernsteinsäure und Caryophyllensäure (Syst. No. 964). — Gibt ein bei 219° schmelzendes Semicarbazon.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_5H_4O_2$.

1. ***Cyclopenten-(1)-dion-(3.4)*** $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} OC\cdot CH \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}>CH$.

1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4), „Chlorxanthogallol" $C_5O_2ClBr_3 = \begin{matrix} OC\cdot CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}>CCl$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1079)* als Verbindung $C_{18}H_4O_6Cl_3Br_{11}$ aufgeführten Verbindung von THEURER (*A.* **245**, 343) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 978). — *B.* Durch Erwärmen von Xanthogallol mit Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 993). — Krystalle. F: 99—101°. — Liefert mit Anilin 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604). Gibt mit o-Phenylendiamin die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix} N:C\cdot CBr \\ N:C\cdot CBr_2 \end{matrix}>CCl$.

Dimethylacetal $C_7H_6O_3ClBr_3 = \begin{matrix} (CH_3\cdot O)_2C\cdot CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}>CCl$ oder $\begin{matrix} OC\cdot CBr \\ (CH_3\cdot O)_2C\cdot CBr_2 \end{matrix}>CCl$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1078)* als Verbindung $C_{24}H_{22}O_9Cl_3Br_{11}$ aufgeführten Verbindung von THEURER (*A.* **245**, 337) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 978). — *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf Xanthogallol oder 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) in Methanol (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 978, 995). — Krystalle (aus Methanol). F: 83—84°. — Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf 50—80° das 1(oder 2)-Dimethylacetal des 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrions-(1.2.4).

Diäthylacetal $C_9H_{10}O_3ClBr_3 = \begin{matrix} (C_2H_5\cdot O)_2C\cdot CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}>CCl$ oder $\begin{matrix} OC\cdot CBr \\ (C_2H_5\cdot O)_2C\cdot CBr_2 \end{matrix}>CCl$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1078)* als Verbindung $C_{30}H_{34}O_9Cl_3Br_{11}$ aufgeführten Verbindung von THEURER (*A.* **245**, 338) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 978).

1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4), „Xanthogallol" $C_5O_2Br_4 = \begin{matrix} OC\cdot CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}>CBr$. Die *S. 570* mit dieser Formel beschriebene Verbindung ist 1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (JACKSON, FLINT, *Am.* **48**, 135). Die Konstitution [1]) des 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.4) kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1078)* als Xanthogallol $C_{18}H_4O_6Br_{14}$ aufgeführten Verbindung von STENHOUSE (*A.* **177**, 191) und THEURER (*A.* **245**, 335) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 976). — Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 989). — *B.* Zur Bildung aus Tribrompyrogallol und Brom in Wasser (ST., *A.* **177**, 191) vgl. M., THO., *Am. Soc.* **39**, 989. Man trägt 1 Tl. Pyrogallol allmählich in 10 Tle. Brom ein, gibt nach 2—3 Stdn. 30 Tle. Wasser zu und erwärmt nach völliger Auflösung 10 Minuten lang auf 70—80°

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von HANTZSCH, STRASSER (*A.* **488**, 203).

(St., *A.* 177, 191; vgl. M., Tho., *Am. Soc.* 39, 988). Durch Oxydation von 1.2.6.6-Tetrabrom-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.5) mit heißem Bromwasser oder Salpetersäure (D: 1,42) (M., Tho., *Am. Soc.* 39, 989). — Orangefarbene Tafeln (aus Ligroin). F: 123° (M., Tho.). Beim Erhitzen auf 100° tritt geringe Sublimation ein (M., Tho.). — Xanthogallol liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge 2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-butan-carbonsäure-(1) und eine Verbindung $C_6H_2Br_6$ *(Hptw. Bd. VI, S. 1079*; Ergw. Bd. VI, S. 539) (M., Tho., *Am. Soc.* 39, 1005). Liefert bei der Behandlung mit Sodalösung 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (Xanthogallolsäure) (St.; M., Tho.). Gibt bei der Einw. von Chlorkalk-Lösung oder Natriumhypobromit-Lösung Oxalsäure und andere Produkte (M., Tho.). Einw. von unterbromiger Säure: M., Tho. Macht aus wäßr. Kaliumjodid-Lösung Jod frei (M., Tho.). Beim Aufbewahren der Lösungen in Methanol oder Alkohol tritt Zersetzung ein (M., Tho.). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung entstehen die Dimethylacetale von 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) und 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) neben 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) (M., Tho., *Am. Soc.* 39, 978, 993). Liefert mit Anilin in Eisessig 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(4) (M., Tho.). Gibt mit o-Phenylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbad die Verbindung

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:C\cdot CBr\\ N:C\cdot CBr_2\end{matrix}\right\rangle CBr$ (M., Tho.).

Dimethylacetal $C_7H_6O_2Br_4 = \begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2C\cdot CBr\\ OC\cdot CBr_2\end{matrix}\rangle CBr$ oder $\begin{matrix}OC\cdot CBr\\ (CH_3\cdot O)_2C\cdot CBr_2\end{matrix}\rangle CBr$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1078)* als Verbindung $C_{24}H_{22}O_8Br_{14}$ aufgeführten Verbindung von Theurer (*A.* 245, 339) zu (Moore, Thomas, *Am. Soc.* 39, 978). — Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (M., Tho., *Am. Soc.* 39, 995). — *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine kalte Lösung von 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) in Methanol (Theu., *A.* 245, 339; M., Tho., *Am. Soc.* 39, 993). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) in Methanol (M., Tho., *Am. Soc.* 39, 994). — Krystalle (aus Methanol oder Essigsäure). F: 113,5° (M., Tho.). Leicht löslich in Benzol (M., Tho.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) (M., Tho.). Liefert beim Erwärmen mit 10%/₀iger Natronlauge auf 50—80° das 1(oder 2)-Dimethylacetal des 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrions-(1.2.4) (M., Tho.).

2. ***Cyclopenten-(1)-dion-(3.5)*** $C_5H_4O_2 = \begin{matrix}OC\cdot CH\\ H_2C\cdot CO\end{matrix}\rangle CH$.

1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5H_2O_2Br_2 = \begin{matrix}OC\cdot CBr\\ H_2C\cdot CO\end{matrix}\rangle CBr$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C\cdot CBr\\ HC\cdot CO\end{matrix}\rangle CBr$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dibrom-2-oxo-buten-(3)-tricarbonsäure-(1.1.4)-diäthylester-(1.1) mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 100° im Rohr (Diels, Reinbeck, *B.* 43, 1277). Durch Einw. von SO_2 auf 1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) in wäßrig-alkoh. Lösung (Jackson, Flint, *Am.* 43, 151)[1]. — Schwach gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 157—158° (D., R.), 151° (J., F.). Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol und heißem Alkohol (D., R.), löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin (J., F.) und Wasser (D., R.). — Die Lösungen in Methanol, Alkohol und Äther zersetzen sich bei stundenlangem Erwärmen oder beim Aufbewahren (J., F.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Oxalsäure (J., F.). Gibt mit Brom in Chloroform im zerstreuten Tageslicht (D., R.; J., F.) oder in Eisessig (J., F.) 1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5). Wird durch Alkali oder wäßr. Sodalösung unter Bildung rotbrauner Lösungen zersetzt (D., R.; J., F.). Gibt mit Anilin in Äther 3-Brom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(2) (J., F.). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Benzol eine braune, amorphe Verbindung $C_{23}H_{22}ON_6$(?), die unterhalb 300° nicht schmilzt (J., F.).

1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5O_2Br_4 = \begin{matrix}OC\cdot CBr\\ Br_2C\cdot CO\end{matrix}\rangle CBr$ *(S. 572).* Diese Konstitution kommt der *S. 570* als Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) beschriebenen Verbindung zu (Jackson, Flint, *Am.* 43, 135). — *B.* Aus 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) und Brom in Chloroform im zerstreuten Tageslicht (Diels, Reinbeck, *B.* 43, 1278; Jackson,

[1]) Jackson, Flint (*Am.* 43, 140) sehen das von ihnen erhaltene Produkt als 1.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) an, ohne jedoch die Konstitution zu beweisen. Das Produkt ist nicht mit dem bekannten 1.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) *(Hptw., Bd. VII, S. 571)* identisch; Schmelzpunkt und andere Eigenschaften sprechen viel mehr für die Konstitution des 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.5).

FLINT, *Am.* **43**, 153) oder in Eisessig (J., F.). Aus Tetrabrombrenzcatechin oder Tetrabrom-o-chinon beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und Brom (J., F., *Am.* **43**, 142). — F: 143—144° (D., R.), 142° (J., F.). Unlöslich in kaltem Wasser (J., F.). — Wird durch siedendes Wasser und durch wäßr. Natriumacetat-Lösung zersetzt (J., F.). Liefert bei der Einw. von SO_2 in wäßrig-alkoholischer Lösung 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)[1] (J., F.). Bei der Einw. von wäßr. Sodalösung oder methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung entstehen geringe Mengen Dibrommaleinsäure (J., F.). Beim Aufbewahren der methylalkoholischen Lösung entsteht 1.2.4-Tribrom-4-methoxy-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 695) (J., F.). Reagiert analog in äthylalkoholischer Lösung (J., F.). Liefert mit Anilin je nach den Bedingungen 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(1) oder eine dunkelrote, amorphe Verbindung $C_{17}H_{12}O_3N_2$, die unterhalb 300° nicht schmilzt (J., F.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Cyclohexen-(1)-dion-(3.5)*** $C_6H_6O_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH_2$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-benzol, Resorcin.

2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentachlorresorcin" $C_6HO_2Cl_5 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl\cdot CO}{CCl_2\cdot CO}>CCl_2$ *(S. 572).* Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 161.

2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentabromresorcin" $C_6HO_2Br_5 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot CO}{CBr_2\cdot CO}>CBr_2$ *(S. 573).* Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: BECKMANN, *Ph. Ch.* **78**, 738.

3. Dioxo-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)*** $C_7H_8O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CO\cdot CH_2}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxy-1-methyl-benzol, Orcin.

2.4.4.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentachlororcin" $C_7H_3O_2Cl_5 = Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl}{CO\cdot CCl_2}>C\cdot CH_3$ *(S. 576).* *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Orcindisulfonsäure in wäßr. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2035).

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.6)*** $C_7H_8O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.5-Dioxy-1-methyl-benzol, Toluhydrochinon.

4.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3), Toluchinon-dichlorid-(5.6)-oxim-(4)[2] $C_7H_7O_2NCl_2 = ClHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl\text{———}CO}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}>C\cdot CH_3$ *(S. 576).* Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* **49**, 1211.

4.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-oxim-(6), Toluchinon-dichlorid-(5.6)-oxim-(1)[2] $C_7H_7O_2NCl_2 = ClHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl\cdot C(:N\cdot OH)}{CO\text{————}CH}>C\cdot CH_3$ *(S. 576).* Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* **49**, 1211.

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6)*** $C_7H_8O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CO\cdot CO}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.3-Dioxy-toluol.

2.3.4.4-Tetrachlor-3-brom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6) (?) $C_7H_3O_2Cl_4Br = Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CClBr\cdot CCl}{CO\text{——}CO}>C\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension des Hydrochlorids von 5-Brom-2-oxy-3-amino-1-methyl-benzol in Eisessig + konz. Salzsäure (JANNEY, *A.* **398**, 363). — Gelbe Prismen (aus Benzin). Schmilzt gegen 80°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger leicht in Benzin. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 4.6-Dichlor-5-brom-2.3-dioxy-toluol.

4. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.5)*** bezw. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(3)-on-(6)*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw.

[1] Vgl. S. 322, Anm.
[2] Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^1C_6H_3(:O)_2^{1.4}$.

$CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\text{——}CO\\C(OH):CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylochinon und Methylmagnesiumjodid, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* **384**, 300). — Riecht campherähnlich. Monokline, schwach gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 86°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Petroläther, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Die wäßr. Lösung färbt sich bei Alkalizusatz citronengelb und nimmt allmählich gelbgrüne Fluorescenz an. Entfärbt $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung. Liefert mit p-Nitro-phenylhydrazin zwei Mono-p-nitro-phenylhydrazone vom Zersetzungspunkt 306—308° und vom Schmelzpunkt 244,5—245,5°.

Disemicarbazon $C_{11}H_{18}O_2N_6 = (CH_3)_3C_6H_3(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). Schwärzt sich gegen 400° (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* **384**, 304).

2. ***2.4-Dimethyl-1-formyl-cyclohexen-(4)-on-(6)*** $C_9H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH\text{———}CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Ameisensäureäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2551). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Sodalösung anfangs mit gelber Farbe; die Lösung wird bald rot. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotviolett. — $Cu(C_9H_{11}O_2)_2$. Olivgrüne Prismen (aus verd. Methanol). F: 156° bis 157°. Leicht löslich in Methanol.

3. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)*** $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester durch Kochen mit Salzsäure (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 235). Durch Erhitzen von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-dimethylester-(3.7) oder Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester mit Wasser im Rohr auf 200° (M., SCH., *A.* **398**, 235, 236). — Prismen (aus Benzol). F: 141°. Kp_{20}: 180°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in CS_2 und Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) Pentantetracarbonsäure-(1.2.4.5). Liefert mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung auf Zusatz von konz. Natronlauge 3.7-Dibenzal-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6); reagiert analog mit Zimtaldehyd.

```
H2C—CH—CO
 |   |   |
H2C CH2 CH2
 |   |   |
OC——CH——CH2
```

Dioxim $C_9H_{14}O_2N_2 = C_9H_{12}(:N\cdot OH)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 205—206° (Zers.) (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 237). Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und CCl_4. Einw. von Chlor in salzsaurer Lösung: M., SCH.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***1-Isopropyl-3-formyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(4), Formyl-sabinaketon*** bezw. ***1-Isopropyl-3-oxymethylen-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(4), Oxymethylen-sabinaketon*** $C_{10}H_{14}O_2$ =

```
OHC·CH—CH2—C·CH(CH3)2
    |    /   |
   OC——CH——CH2
```

bezw.

```
HO·CH:C—CH2—C·CH(CH3)2
      |   /  |
     OC—CH—CH2
```

. *B.* Aus Sabinaketon durch Einw. von Isoamylformiat in Gegenwart von Natrium in Äther (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 315). — Krystalle (aus Methanol). F: 51—52°. Mit Wasserdampf destillierbar. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkoh. Lösung Methylsabinaketon (S. 73).

2. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.3]-octandion-(3.4), Carbocamphenilonon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Bleisalzes der Oxycamphenilansäure (Syst. No. 1054) (HINTIKKA, *B.* **47**, 512). — Citronengelbe Prismen (aus Ligroin). F: 58—59°. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure auf dem Wasserbade Camphencamphersäure. Liefert bei der Einw. von 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbade Oxycamphenilansäure (H., *C.* **1919** I, 840).

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |  CH2  CO
H2C—CH—CO
```

Dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_{14}(:N\cdot OH)_2$. F: 178—180° (HINTIKKA, *B.* **47**, 513).

3. ***6.6-Dimethyl-3-formyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), Formyl-nopinon*** bezw. ***6.6-Dimethyl-3-oxymethylen-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), Oxymethylen-nopinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Nopinon durch Einw. von Isoamylformiat in Gegenwart von

```
OHC·HC——CO——CH              HO·CH:C——CO——CH
   |   H2C /   |    bezw.        |   H2C /   |
H2C——CH——C(CH3)2             H2C——CH——C(CH3)2
```

Natrium in Äther (KÖTZ, LEMIEN, J. pr. [2] 90, 316). — Krystalle (aus Methanol). F: 71° bis 72°. Mit Wasserdampf destillierbar. Färbt sich an der Luft gelb oder rötlich. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in methylalkoholischer Lösung Methylnopinon.

4. ***1.7.7 - Trimethyl - bicyclo - [1.2.2] - heptandion-(2.3), Camphandion-(2.3), Campherchinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—$C(CH_3)$—CO
 | $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CO

a) ***Inaktives Campherchinon, [dl - Campher] - chinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 3-Isonitroso-dl-campher mit $NaHSO_3$ in Eisessig (BREDT, J. pr. [2] 95, 66). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199°. — Gibt bei der Kalischmelze bei 280—290° 1.2.2-Trimethyl-1-formyl-cyclopentan-carbonsäure-(3).

H_2C—$C(CH_3)$—CO
 | $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CO

[dl - Campher] - chinon - oxim - (3), 3 - Isonitroso - dl - campher $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:N\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dl-Campher durch Erwärmen mit Natrium-Kaliumamid in Benzol und nachfolgende Behandlung mit Isoamylnitrit bei 0° (BREDT, J. pr. [2] 95, 65). — Wurde nicht rein erhalten. — Liefert in Eisessig beim Erwärmen mit $NaHSO_3$ inaktives Campherchinon.

b) ***Linksdrehendes Campherchinon, [d-Campher]-chinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 581*). *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher durch Einw. einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd auf dem Wasserbad (GLUUD, B. 48, 422). Aus α.α'-Dijod-d-campher beim Durchleiten von Luft durch die Lösung in Chloroform (MARSH, Soc. 97, 2411). Durch Oxydation von α-Oxymethyl-d-campher mit CrO_3 in Eisessig (RUPE, AKERMANN, TAKAGI, Helv. 1, 459). Beim Erhitzen von α- oder β-Isonitrosoepicampher mit Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad und darauffolgenden Kochen mit Salzsäure (BREDT, PERKIN, Soc. 103, 2211; J. pr. [2] 89, 241). — Einw. von Licht auf die alkoh. Lösung: COHEN, C. 1916 II, 480. Liefert beim Erwärmen mit einer Lösung von Natriumperoxyd Camphersäure (M.). Erwärmt man 33 g Campherchinon mit 30 g Hydrazinsulfat und 24 g Kaliumhydroxyd in 150 cm³ Wasser + 150 cm³ Alkohol 3 Stdn. auf 40°, so erhält man ca. 75% (der Theorie) α-Form und ca. 10% β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3); fügt man jedoch 40 g Hydrazinhydrat zu 50 g Campherchinon in 75 cm³ Alkohol bei Zimmertemperatur, so beträgt die Ausbeute an α-Form 66,6% und an β-Form ca. 30% der Theorie (FORSTER, ZIMMERLI, Soc. 97, 2165; vgl. a. BREDT, HOLZ, J. pr. [2] 95, 147). Erwärmt man ein Gemisch von 33 g Campherchinon mit 12 g Hydrazinhydrochlorid und 12 g KOH in 100 cm³ Alkohol + 100 cm³ Wasser 1 Stde. auf 40°, so erhält man 29 g [d-Campher]-chinon-azin-(3) (F., Z.; vgl. ODDO, G. 27 II, 118). Campherchinon kondensiert sich mit der Natriumverbindung des Nitromethans in Alkohol je nach den Bedingungen zu α-Nitromethylen-campher(?) oder zu 3-Oxy-3-nitromethyl-campher (F., WITHERS, Soc. 101, 1331). Gibt mit Phenylacetonitril in alkoh. Natriumäthylat-Lösung 3-[α-Cyan-benzal]-campher (F., W.). Bei der Kondensation mit Cyanessigester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung entsteht Camphèryliden-(3)-cyanessigsäureäthylester (F., W.). Liefert mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in Äther zwei stereoisomere Monophenylhydrazone: F: 183—190°; $[\alpha]_D$: +431° (in Alkohol; c = 1) und F: 36°; $[\alpha]_D$: +375° (in Alkohol; c = 1) (F., Z., Soc. 99, 484).

H_2C—$C(CH_3)$—CO
 | $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CO

[d-Campher]-chinon-oxim-(2), 2-Isonitroso-l-epicampher, gewöhnlich Isonitrosoepicampher schlechthin genannt $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ CO\end{smallmatrix}$

a) Höherschmelzende Form, α-Isonitrosoepicampher. Zur Konfiguration vgl. FORSTER, Soc. 103, 663, 669. — *B.* Neben β-Isonitrosoepicampher aus l-Epicampher in Äther durch Einw. von Natriumamid und Isoamylnitrit; das Gemisch der Isomeren wird durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther + Benzol getrennt (BREDT, PERKIN, Soc. 103, 2210; J. pr. [2] 89, 240). Aus β-Isonitrosoepicampher beim Schmelzen oder beim Kochen der wäßr. Lösung mit Tierkohle (FORSTER, SPINNER, Soc. 101, 1350; B., P., Soc. 103, 2212; J. pr. [2] 89, 242). — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (F., SP., Soc. 101, 1350; F., Soc. 103, 663), 168—170° (B., P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform; weniger löslich in Petroläther als die β-Verbindung (B., P.). $[\alpha]_D$: —201,9° (in Benzol; c = 4) (B., P.); —200,1° (in Chloroform; c = 1), im Laufe eines Monats fällt der Wert auf —196,0°;

$[\alpha]_D$: —422,0° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (F., Sp.; F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge 2-Amino-l-epicampher (F., Sp., *Soc.* 101, 1355; B., P.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht das Imid der d-Camphersäure (B., P.). Gibt bei kurzem Kochen mit Salzsäure β-Camphernitrilsäure (F., *Soc.* 103, 664). Gibt sowohl mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung als auch mit Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge als Hauptprodukt [d-Campher]-chinon-β-dioxim neben wenig α-Dioxim (F., Sp., *Soc.* 101, 1353; F., *Soc.* 103, 668). Gibt mit Chloramin in 1n-Natronlauge 2-Diazo-epicampher(?) (S. 332) (F., *Soc.* 107, 266). Liefert in Alkohol beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) (F., Kunz, *Soc.* 105, 1722). Liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung geringe Mengen des O-Methyläthers (s. u.), als Hauptprodukt entsteht ein schwach gelbes Öl (vielleicht der N-Methyläther), das beim Erhitzen mit Salzsäure [d-Campher]-chinon gibt (F., Sp., *Soc.* 101, 1351). Beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und darauf folgenden Kochen mit Salzsäure entsteht [d-Campher]-chinon (B., P.). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther β-Camphernitrilsäure und andere Produkte (F.). — Liefert ein bei 106° unter Zersetzung schmelzendes Phenylurethan (F., Sp.). Gibt mit Phenylhydrazin ein bei 197° schmelzendes Phenylhydrazon mit dem Drehwert $[\alpha]_D$: +275,9° (in Alkohol; c = 1), der im Laufe von 5 Wochen auf $[\alpha]_D$: +142° sinkt; hierbei entsteht das gleiche Phenylhydrazon (F: 195°; $[\alpha]_D$: +147°), das auch aus hochschmelzendem [d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3) und Hydroxylamin erhalten wird (F., Sp.; vgl. F., Thornley, *Soc.* 95, 955).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Isonitrosoepicampher. Zur Konfiguration vgl. Forster, *Soc.* 103, 663. — *B.* Aus dem bei 112° schmelzenden Oxim des 3-Phenylimino-d-camphers durch Einw. von verd. Salzsäure (F., Spinner, *Soc.* 101, 1348). Neben α-Isonitrosoepicampher aus l-Epicampher in Äther durch Einw. von Natriumamid und Isoamylnitrit; das Isomerengemisch wird durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther + Benzol getrennt (Bredt, Perkin, *Soc.* 103, 2211; *J. pr.* [2] 89, 240). — Krystalle (aus Petroläther). F: 140° (F., Sp.), 138—140° (B., P.), 137° (F., *Soc.* 103, 663). Die aus wäßr. Lösung erhaltenen Krystalle schmelzen bei 72° und gehen beim Aufbewahren im Exsiccator in die höherschmelzende Form über (F., Sp.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther, schwer in siedendem Wasser (F., Sp.; B., P.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., Sp.). $[\alpha]_D$: —179,4° (in Chloroform; c = 1) (F., Sp.; F.), —183,5° (in Benzol; c = 5) (B., P.), —278,5° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (F.). Nach 7 Tagen beträgt die Drehung in Chloroform $[\alpha]_D$: —191,4° (F., Sp.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen der wäßr. Lösung mit Tierkohle in α-Isonitrosoepicampher über (F., Sp.; B., P.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge 2-Amino-l-epicampher (F., Sp.; B., P.). Wird durch kurzes Kochen mit Salzsäure nicht verändert (F., *Soc.* 103, 664). Liefert bei der Einw. von Kaliumferricyanid in wäßr. Lösung einen gelben Niederschlag, der allmählich in Lösung geht und mit verd. Schwefelsäure β-Camphernitrilsäure gibt (F., Sp.). β-Isonitrosoepicampher gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung nur [d-Campher]-chinon-δ-dioxim (F., Sp.), mit Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge hauptsächlich [d-Campher]-chinon-γ-dioxim und wenig [d-Campher]-chinon-δ-dioxim (F., *Soc.* 103, 668). Gibt mit Chloramin in 1n-Natronlauge 2-Diazo-epicampher(?) (S. 332) und eine bei 272° schmelzende Verbindung (F., *Soc.* 107, 266). Liefert in Alkohol mit Hydrazinhydrat [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) (F., Kunz, *Soc.* 105, 1721); reagiert analog mit Benzoylhydrazin (F., K.). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad und darauffolgenden Kochen mit Salzsäure [d-Campher]-chinon (B., P.). Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther das Oxim des 1.3.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-ons-(2) (F.). Liefert ein bei 118° schmelzendes Phenylurethan (F., Sp.). Gibt mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylhydrazon wie α-Isonitrosoepicampher (F., Sp.).

O-Methyläther des α-Isonitrosoepicamphers $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{14}ON(O \cdot CH_3)$. *B.* In geringer Menge aus α-Isonitrosoepicampher durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Forster, Spinner, *Soc.* 101, 1351). — Nadeln (aus Petroläther). F: 100°. $[\alpha]_D$: —201,5° (in Chloroform; c = 1).

Benzoylderivat des α-Isonitrosoepicamphers $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_{14}O_2N(CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus α-Isonitrosoepicampher und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Forster, Spinner, *Soc.* 101, 1351). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 122,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. $[\alpha]_D$: —128,7° (in Chloroform; c = 1).

O-Methyläther des β-Isonitrosoepicamphers $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{14}ON(O \cdot CH_3)$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf β-Isonitrosoepicampher in Natronlauge (Forster, Spinner, *Soc.* 101, 1349). — Gelbe Krystalle (aus verd. Methanol). F: 77°. Sehr leicht löslich in Methanol und Petroläther. $[\alpha]_D$: —173,6° (in Chloroform; c = 1). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Alkali β-Camphernitrilsäure.

Benzoylderivat des β-Isonitrosoepicamphers $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_{14}O_2N(CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus β-Isonitrosoepicampher und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1349). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 80°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: —130,0° (in Chloroform; c = 1). — Wird am Licht dunkel. Zerfällt beim Aufbewahren im Exsiccator unter Bildung von β-Camphernitrilsäureanhydrid. Gibt mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge eine intensiv gelbe Färbung.

[d-Campher]-chinon-oxim-(3), 3-Isonitroso-d-campher, α-Isonitroso-d-campher, gewöhnlich Isonitrosocampher schlechthin genannt $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:N\cdot OH\end{matrix}$.

a) „syn-Form", beständiger α-Isonitrosocampher *(S. 583)*. *B.* Man behandelt gewöhnlichen Isonitrosocampher mit $FeCl_3$ in Äther, läßt den Äther nach 12 Stdn. verdampfen, filtriert, löst das Reaktions-Produkt in verd. Natronlauge, fällt mit verd. Schwefelsäure und krystallisiert aus verd. Methanol um (FORSTER, *Soc.* **103**, 666). — F: 154° (F., *Soc.* **107**, 265), 152° (F., *Soc.* **103**, 663). $[\alpha]_D$: +197,0° (in Chloroform; c = 1), +288° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (F.). — Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung [d-Campher]-chinon-β- und -δ-dioxim (F., *Soc.* **103**, 667). Gibt mit Chloramin in 1n-Natronlauge Diazocampher (F., *Soc.* **107**, 265).

b) „anti-Form", unbeständiger α-Isonitrosocampher *(S. 583)*. Gibt mit Chloramin in 1n-Natronlauge Diazocampher (FORSTER, *Soc.* **107**, 265).

c) Gewöhnlicher α-Isonitrosocampher *(S. 584)*. Isonitrosocampher gibt beim Erhitzen auf 206—207° neben einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (Kp: 198—200°) [d-Camphersäure]-α-nitril (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **26** II, 222; *G.* **48** I, 63). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 240° unter Bildung von [d-Camphersäure]-anhydrid, 6-Methyl-hepten-(5)-carbonsäure-(2)-nitril und Ammoniak (KÖTZ, WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 528). Isonitrosocampher wird durch $KMnO_4$ in wäßr. Aceton zu 3-Nitro-d-campher oxydiert (LOWRY, STEELE, *Soc.* **107**, 1040). Bei 3 Monate langem Aufbewahren von 50 g gewöhnlichem Isonitrosocampher mit 40 g Hydroxylaminhydrochlorid und 80 g Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung erhält man 23 g [d-Campher]-chinon-α-dioxim, 5 g β-Dioxim und 12 g δ-Dioxim (F., *Soc.* **103**, 666). Gewöhnlicher Isonitrosocampher gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge bei Zimmertemperatur hauptsächlich [d-Campher]-chinon-γ-dioxim und wenig δ-Dioxim (F.). Behandelt man Isonitrosocampher in verd. Natronlauge mit Hydrazinhydrat und bewahrt das Reaktionsgemisch 3 Monate auf, so erhält man beständigen α-Isonitrosocampher und [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-hydrazon-(2) (F., KUNZ, *Soc.* **105**, 1724). Bewahrt man Isonitrosocampher mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung ca. 1 Monat auf, so erhält man [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-azin-(2), bei weiterem Aufbewahren außerdem eine Verbindung $C_{20}H_{30}O_2N_4$ (Camphernitrilsäure-hydrazid?) [F: 220°; $[\alpha]_D$: —36,6° (in Chloroform; c = 1)] (F., K.). Gibt mit PCl_5 in Äther ein Produkt, das bei der Destillation im Vakuum α-Camphernitrilsäurechlorid und Camphocensäurenitril liefert (BORSCHE, SANDER, *B.* **48**, 118).

[d-Campher]-chinon-dioxime $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ C:N\cdot OH\end{matrix}$.

a) [d-Campher]-chinon-α-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ C:N\cdot OH\end{matrix}$ *(S. 588)*. Zur Konfiguration vgl. FORSTER, *Soc.* **103**, 664. — *B.* Zur Bildung aus gewöhnlichem Isonitrosocampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol vgl. F., *Soc.* **103**, 666. In geringer Menge aus α-Isonitrosoepicampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (F., SPINNER, *Soc.* **101**, 1353) oder von Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge (F., *Soc.* **103**, 668), neben viel β-Dioxim. — $[\alpha]_D$: —51,7° (in Chloroform; c = 1), —103,8° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (F., *Soc.* **103**, 663).

b) [d-Campher]-chinon-β-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ C:N\cdot OH\end{matrix}$ *(S. 589)*. Zur Konfiguration vgl. FORSTER, *Soc.* **103**, 664. — *B.* Zur Bildung aus gewöhnlichem Isonitrosocampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol vgl. F., *Soc.* **103**, 666. Neben δ-Dioxim aus beständigem Isonitrosocampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (F., *Soc.* **103**, 667). Aus α-Isonitrosoepicampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (F., SPINNER, *Soc.* **101**, 1353) oder von Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge (F., *Soc.* **103**, 668), neben wenig α-Dioxim. — $[\alpha]_D$: —24,5° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (F., *Soc.* **103**, 663).

c) [d-Campher]-chinon-γ-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot OH}{C:N\cdot OH}$ (S. 589). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, Soc. 103, 664. — B. Zur Bildung aus gewöhnlichem Isonitrosocampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge vgl. F., Soc. 103, 667. Aus β-Isonitrosoepicampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge (F., Soc. 103, 668). — F: 136°; $[\alpha]_D$: +16,4° (in Chloroform; c = 1), +14,3° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (F., Soc. 103, 663).

d) [d-Campher]-chinon-δ-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot OH}{C:N\cdot OH}$ (S. 590). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, Soc. 103, 664. — B. Neben viel α-Dioxim und wenig β-Dioxim bei 3 Monate langem Aufbewahren von gewöhnlichem Isonitrosocampher mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (F., Soc. 103, 667). In geringer Menge aus gewöhnlichem Isonitrosocampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge bei Zimmertemperatur (F.). Neben β-Dioxim aus beständigem Isonitrosocampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (F.). Als einziges Produkt der Reaktion von β-Isonitrosoepicampher mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (F., SPINNER, Soc. 101, 1352). Neben viel γ-Dioxim aus β-Isonitrosoepicampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge (F., Soc. 103, 668). — F: 194°; $[\alpha]_D$: +52,8° (in Chloroform; c = 1), +80,0° (in Alkohol; c = 1), +87,0° (in 2%iger Natronlauge; c = 1) (FORSTER, Soc. 103, 663).

[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3), [d-Campheryliden-(3)]-hydrazin $C_{10}H_{16}ON_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:N\cdot NH_2}$. Zur Konstitution vgl. FORSTER, ZIMMERLI, Soc. 97, 2158. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) α-Form, α-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, ZIMMERLI, Soc. 97, 2164. — B. Man erwärmt 33 g [d-Campher]-chinon mit 30 g Hydrazinsulfat und 24 g Kaliumhydroxyd in 150 cm³ Wasser + 150 cm³ Alkohol 3 Stdn. auf 40°; Ausbeute 75% der Theorie; daneben entsteht die β-Form (F., Z., Soc. 97, 2165; vgl. a. BREDT, HOLZ, J. pr. [2] 95, 147). Neben der β-Form durch Reduktion von Diazocampher mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer, ammoniakalischer Lösung (F., Z., Soc. 97, 2171). Aus der β-Form durch Erhitzen auf 150—160° (F., Z., Soc. 97, 2167). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (F., Z.), 198° (Zers.) (B., H.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (F., Z.). Leicht löslich in heißem Phenol, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther (F., Z.), unlöslich in Wasser (B., H.). $[\alpha]_D$: +287,4° (in Chloroform; c = 1,2) (F., Z.). Absorptionsspektrum von Lösungen: LANKSHEAR, LAPWORTH, Soc. 99, 1786. — Lagert sich beim Erhitzen in geschmolzenem Paraffin auf 180° in die β-Form um (F., Z.). Gibt beim Erhitzen auf 205—210° Campher (F., Z.). Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (B., H.) oder mit Quecksilberacetamid in wäßr. Pyridin (F., Z.) Diazocampher. Entfärbt in Chloroform-Lösung Brom sofort (F., Z.). Reduziert in alkoh. Lösung ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (F., Z.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht neben dem Acetylderivat α-Amino-campher (F., Z.). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 150° [d-Campher]-hydrazon (F., KUNZ, Soc. 105, 1721). Liefert bei der Einw. von 30%iger Schwefelsäure oder von Natriumnitrit in Eisessig [d-Campher]-chinon-azin-(3) (F., Z.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in heißem Alkohol zu [d-Campher]-chinon-benzalhydrazon-(3) (F., Z.). Liefert mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol die α-Form des [d-Campher]-chinon-phenylsemicarbazons-(3) (F., Z.).

b) β-Form, β-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, ZIMMERLI, Soc. 97, 2164. — B. Man gibt 40 g Hydrazinhydrat zu 50 g [d-Campher]-chinon in 75 cm³ Alkohol; Ausbeute ca. 30% der Theorie; daneben entsteht die α-Form (F., Z., Soc. 97, 2166; vgl. a. BREDT, HOLZ, J. pr. [2] 95, 147). Neben der α-Form durch Reduktion von Diazocampher mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer, ammoniakalischer Lösung (F., Z., Soc. 97, 2171). Aus der α-Form durch Erhitzen in geschmolzenem Paraffin auf 180° (F., Z., Soc. 97, 2167). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Besitzt einen schwachen, an Bornylamin erinnernden Geruch (F., Z.). F: 103° (B., H.), 102° (F., Z.). Mit Wasserdampf flüchtig (F., Z.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (F., Z.); sehr wenig löslich in Wasser (F., Z.). $[\alpha]_D$: +231,3° (in Chloroform; c = 1,2) (F., Z.). Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: LANKSHEAR, LAPWORTH, Soc. 99, 1786. — Geht beim Erhitzen auf 150° bis 160° in die α-Form über (F., Z.). Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (B., H.) oder mit Quecksilberacetamid in wäßr. Pyridin (F., Z.) Diazocampher. Die alkoh. Lösung reduziert kalte ammoniakalische Silberlösung (F., Z.). Entfärbt in Chloroform-Lösung Brom sofort (F., Z.). Gibt bei der Einw. von 30%iger Schwefelsäure [d-Campher]-

chinon-azin-(3) (F., Z.). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 150° [d-Campher]-hydrazon (F., KUNZ, *Soc.* **105**, 1721). Gibt mit Benzaldehyd dasselbe Produkt wie das α-Hydrazon (F., Z.). Liefert mit Phenylisocyanat in Benzol bei Zimmertemperatur die β-Form des [d-Campher]-chinon-phenylsemicarbazons-(3) (F., Z.).

[d-Campher]-chinon-methylhydrazon-(3) $C_{11}H_{18}ON_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:N\cdot NH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$.

a) α-Form. *B.* Aus [d-Campher]-chinon und Methylhydrazinsulfat in Gegenwart der berechneten Menge wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 867). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diazocampher in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und NH_4Cl (F., C., *Soc.* **103**, 866). Aus der β-Form beim Aufbewahren im Schwefelsäure-Exsiccator oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung (F., C., *Soc.* **103**, 867). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 133° bis 134°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: +367,5° (in Chloroform; c = 1). Der Wert der Drehung sinkt in 5 Wochen auf 295,0°. — Geht, in 10%iger Kalilauge suspendiert, bei der Behandlung mit Wasserdampf in die β-Form über.

b) β-Form. *B.* Beim Durchleiten von Wasserdampf durch eine Suspension der α-Form in 10%iger Kalilauge (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 867). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 46°. Leicht löslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +295,9° (in Chloroform; c = 1). Der Wert der Drehung sinkt in 4 Monaten auf +262,4°. — Geht beim Aufbewahren im Schwefelsäure-Exsiccator langsam, bei Einw. von HCl auf die Lösung in Äther sofort in die α-Form über.

Benzal-[d-campheryliden-(3)]-hydrazin, [d-Campher]-chinon-benzal-hydrazon-(3) $C_{17}H_{20}ON_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf die α-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) in heißem Alkohol oder auf die β-Form in Wasser (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2170). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 109,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +159,2° (in Chloroform; c = 1,5).

Di-[d-campheryliden-(3)]-hydrazin, [d-Campher]-chinon-azin-(3), „Azocamphanon" $C_{20}H_{28}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:N\cdot N:C\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}OC\\ \end{smallmatrix}>C_8H_{14}$ *(S. 590)*. *B.* Man mischt 33 g [d-Campher]-chinon in 100 cm³ heißem Alkohol mit 12 g Hydrazinhydrochlorid und 12 g KOH in 100 cm³ Wasser und erwärmt 1 Stde. auf 40° (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2165; vgl. ODDO, *G.* **27** II, 118). Beim Kochen von je 1 Mol α-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) und [d-Campher]-chinon in Alkohol (F., Z., *Soc.* **97**, 2171). Durch Einw. von 30%iger Schwefelsäure auf die α- oder β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) (F., Z., *Soc.* **97**, 2167). Durch Einw. von $NaNO_2$ auf die α-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) in Eisessig (F., Z., *Soc.* **97**, 2163). — F: 218° (Zers.). Wird bei 195° gelb. Die Lösungen sind tiefgelb. $[\alpha]_D$: +174,5° (in Chloroform; c = 1,2). — Wird durch Erhitzen mit Quecksilberacetamid in verd. Alkohol nicht verändert (F., Z.).

[d-Campher]-chinon-formylhydrazon-(3) $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:N\cdot NH\cdot CHO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der α- oder β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) und Ameisensäure (D: 1,2) (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2168). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 234°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Methanol, Benzol und Aceton, leichter löslich in Pyridin und Eisessig. $[\alpha]_D$: +258,0° (in Chloroform; c = 0,7). Die frisch bereitete Lösung in Alkalien ist tief gelb, sie entfärbt sich schnell unter Abscheidung der α-Form von [d-Campher]-chinon-hydrazon-(3). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid braun, durch Kupferacetat grasgrün gefärbt.

[d-Campher]-chinon-acetylhydrazon-(3) $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\end{smallmatrix}$.

a) α-Form. *B.* Aus der α-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) durch Erwärmen mit Acetanhydrid (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2168). Durch Erhitzen der β-Form über ihren Schmelzpunkt (F., Z., *Soc.* **97**, 2169). Im Gemisch mit der β-Form beim Erhitzen der α- oder der β-Form des [d-Campher]-chinon-semicarbazons-(3) mit Acetanhydrid (F., Z., *Soc.* **97**, 2174). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). $[\alpha]_D$: +265,5° (in Chloroform; c = 1), +252,0° (in 2%iger Natronlauge; c = 0,8). — Die Lösung in Natronlauge gibt allmählich α-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3). Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid teilweise in die β-Form über.

b) β-Form. *B.* Aus der β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) und Acetanhydrid (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* 97, 2169). Aus der α-Form beim Erhitzen mit Acetanhydrid (F., Z.). Im Gemisch mit der α-Form beim Erhitzen der α- oder der β-Form des [d-Campher]-chinon-semicarbazons-(3) mit Acetanhydrid (F., Z., *Soc.* 97, 2174). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 150°. $[\alpha]_D$: +223,8° (in Chloroform; c=1,5). — Lagert sich oberhalb des Schmelzpunkts zum Teil in die α-Form um. Die Lösung in wäßr. Alkali scheidet allmählich α-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3) ab.

[d-Campher]-chinon-semicarbazon-(3) $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$.

a) α-Form, α-[d-Campher]-chinon-semicarbazon-(3) *(S. 590)*. Das Molekular-Gewicht wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* 97, 2173). — Zur Konfiguration vgl. F., Z., *Soc.* 97, 2164. — *B.* Zur Bildung aus [d-Campher]-chinon vgl. F., Z., *Soc.* 97, 2172. Aus der β-Form durch Erhitzen auf 190° (F., Z., *Soc.* 97, 2173). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). Viel weniger löslich als die β-Form, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +277,6° (in Methanol; c = 1,6), +333,3° (in verd. Kalilauge; c = 1,3) (F., Z.). Absorptionsspektrum von Lösungen: LANKSHEAR, LAPWORTH, *Soc.* 99, 1786. — Löst sich leicht in verd. Kalilauge, läßt sich aus der Lösung auch nach längerem Aufbewahren wieder ausfällen (F., Z.). Liefert bei tagelangem Kochen mit 10%iger Kalilauge Campher (F., Z.). Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht [d-Campher]-chinon-azin-(3), bei der Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure [d-Campher]-chinon (F., Z.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein Gemisch der α- und β-Form des [d-Campher]-chinon-acetylhydrazons-(3) (F., Z.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin ein Gemisch der beiden stereoisomeren Mono-phenylsemicarbazone des [d-Campher]-chinons (F., Z.).

b) β-Form, β-[d-Campher]-chinon-semicarbazon-(3). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* 97, 2164. — *B.* Neben der α-Form bei der Einw. von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat auf [d-Campher]-chinon in alkoholisch-wäßriger Lösung (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* 97, 2172). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 147°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther und heißem Wasser. $[\alpha]_D$: +200,9° (in Methanol; c = 1,6) (F., Z.). Absorptionsspektrum von Lösungen: LANKSHEAR, LAPWORTH, *Soc.* 99, 1786. — Geht beim Erhitzen auf 190° in die α-Form über (F., Z.). Geht bei der Einw. von 10%iger Natronlauge in die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot CO\\C:N\cdot NH\end{matrix}$ über (F., Z.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein Gemisch der α- und der β-Form des [d-Campher]-chinon-acetylhydrazons-(3) (F., Z.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin ein Gemisch der beiden stereoisomeren Mono-phenylsemicarbazone des [d-Campher]-chinons (F., Z.).

[d-Campher]-chinon-thiosemicarbazon-(3) $C_{11}H_{17}ON_3S = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{matrix}$.
B. Aus [d-Campher]-chinon und Thiosemicarbazid in essigsaurer Lösung (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* 99, 487). — Farblose Krystalle mit 1 Mol Alkohol (aus Alkohol). Die alkoholfreie Verbindung ist schwach grüngelb. F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +314,4° (in Chloroform; c = 1). — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot CS\\C:N\cdot NH\end{matrix}$. Wird aus den orangegelben Lösungen in Alkalilaugen durch CO_2 wieder ausgefällt; bei längerem Erhitzen dieser Lösungen entsteht Campher.

Die Existenz einer zweiten Form wird dadurch wahrscheinlich, daß aus dem bei der Kondensation von Campherchinon und Thiosemicarbazid erhaltenen Rohprodukt bei der Einw. von Alkalihydroxyd neben dem mit CO_2 ausfällbaren [d-Campher]-chinon-thiosemicarbazon-(3) die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot CS\\C:N\cdot NH\end{matrix}$ entsteht.

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-hydrazon-(2) $C_{10}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3 Monate langem Aufbewahren von gewöhnlichem Isonitrosocampher in verd. Natronlauge mit Hydrazinhydrat (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1724). — Blättchen mit Krystallbenzol (aus Benzol). F: 142° (nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator). $[\alpha]_D$: —52,4° (in Chloroform; c = 1); die Lösung in 2%iger Natronlauge ist optisch-inaktiv. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Liefert eine in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Natriumverbindung, die mit Ferrosulfat eine rötlichbraune Färbung gibt.

$$\begin{matrix}H_2C & — & C(CH_3) & — & C:N\cdot NH_2\\ | & & C(CH_3)_2 & & | \\ H_2C & — & CH & — & C:N\cdot OH\end{matrix}$$

Monoacetylderivat $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{10}H_{16}ON_3(CO \cdot CH_3)$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-hydrazon-(2) und Acetanhydrid; beigemengtes Diacetat wird durch mehrtägiges Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit Wasser zerstört (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1725). — Krystalle (aus Benzol). F: 177° (Zers.).

Monobenzoylderivat $C_{17}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_{16}ON_3(CO \cdot C_6H_5)$. Krystalle (aus Methanol). F: 226° (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1725).

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-isopropylidenhydrazon-(2) $C_{13}H_{21}ON_3 = C_8H_{14}\langle{C:N \cdot N:C(CH_3)_2 \atop C:N \cdot OH}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-hydrazon-(2) und Aceton (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1725). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und verd. Säuren, unlöslich in wäßr. Natronlauge. $[\alpha]_D$: —40,1° (in Chloroform; c = 1). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-benzalhydrazon-(2) $C_{17}H_{21}ON_3 = C_8H_{14}\langle{C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \atop C:N \cdot OH}$. Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 146,5°; $[\alpha]_D$: —73,8° (in Chloroform; c = 1) (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1725).

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-azin-(2) $C_{20}H_{30}O_2N_4 = \left[C_8H_{14}\langle{C{=\!=}N- \atop C:N \cdot OH}\right]_2$. *B.* Man bewahrt gewöhnlichen Isonitrosocampher mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung ca. 1 Monat lang auf (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1726). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D$: —254,2° (in Chloroform; c = 1). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure erhält man d-Camphersäure, in Gegenwart von Formaldehyd [d-Campher]-chinon und eine bei 260° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{17}ON_3$(?).

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-semicarbazon-(2) $C_{11}H_{18}O_2N_4 = C_8H_{14}\langle{C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \atop C:N \cdot OH}$. *B.* Durch Erhitzen von gewöhnlichem Isonitrosocampher mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1725). — Prismen (aus Alkohol). F: 210°. $[\alpha]_D$: +52,8° (in Chloroform; c = 1). — Gibt mit Ferrosulfat in alkal. Lösung eine schokoladenbraune Färbung.

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) $C_{10}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α- und β-Isonitrosoepicampher und Hydrazinhydrat in Alkohol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1721). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 130°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Essigester. $[\alpha]_D$: +149,0° (in Chloroform; c = 1), +103,8° (in 2%iger Natronlauge; c = 1). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, FEHLINGsche Lösung bei Zimmertemperatur. Geht bei der Einw. von Säuren in [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-azin-(3) über. Die blaßgelbe alkalische Lösung gibt mit Ferrosulfat eine rötlichbraune Färbung.

```
H2C— C(CH3)—C:N·OH
 |    C(CH3)2  |
H2C—CH———C:N·NH2
```

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-benzalhydrazon-(3) $C_{17}H_{21}ON_3 = C_8H_{14}\langle{C:N \cdot OH \atop C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) und Benzaldehyd in verd. Alkohol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1722). — Gelbliche Prismen. F: 118°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +94,5° (in Chloroform; c = 1).

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-azin-(3) $C_{20}H_{30}O_2N_4 = \left[C_8H_{14}\langle{C:N \cdot OH \atop C{=\!=}N-}\right]_2$. *B.* Durch Einw. von Säuren auf [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1724). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 265° (Zers.). 0,2 g lösen sich in 40 cm³ heißem Alkohol.

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-acetylhydrazon-(3) $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}\langle{C:N \cdot OH \atop C:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3}$. *B.* Durch Einw. von Alkali auf das Diacetylderivat des [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazons-(3) (s. u.) (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1723). — Krystalle (aus Wasser). F: 193°. — Reduziert siedende ammoniakalische Silberlösung nur schwach. Liefert bei längerer Einw. von kalten Mineralsäuren [d-Campher]-chinon-azin-(3).

Diacetylderivat des [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazons-(3) $C_{14}H_{21}O_3N_3 = C_{10}H_{15}ON_3(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1723). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther).

F: 184°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +177,0° (in Chloroform; c = 0,8), +87,7° (in 2%iger Natronlauge; c = 0,8). — Aus der alkal. Lösung fällt Salzsäure [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-acetylhydrazon-(3). Die Lösung in Alkali wird durch wenig Ferrosulfat blau, durch einen Überschuß von Ferrosulfat rot gefärbt.

[d - Campher] - chinon - oxim - (2) - semicarbazon - (3) $C_{11}H_{18}O_2N_4$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus β-Isonitrosoepicampher und Semicarbazidacetat (Forster, Kunz, *Soc.* 105, 1723). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 221° (Zers.). Sehr wenig löslich in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Petroläther und Essigester. $[\alpha]_D$: +135,6° (in 2%iger Natronlauge; c = 1). — Gibt in alkal. Lösung mit Ferrosulfat eine rötlich-violette Färbung.

2-Diazo-epicampher (?) $C_{10}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α- oder β-Isonitrosoepicampher und Chloramin in 1n-Natronlauge (Forster, *Soc.* 107, 266). — F: 111°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-C:N:N\\ \quad C(CH_3)_2\\ H_2C-CH\text{———}CO\end{matrix}\quad (?)$$

3-Diazo-d-campher, Diazocampher $C_{10}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Thiele, *B.* 44, 2522; Forster, Cardwell, *Soc.* 103, 861; vgl. a. die bei Phenyldiazomethan (S. 131) zitierte Literatur. — *B.* Durch Einw. von $NaNO_2$ auf α-Amino-campher in kalter mineralsaurer Lösung (Angeli, *G.* 23 II, 351; 24 II, 318; vgl. a. Schiff, *B.* 14, 1375; Sch., Maissen, *G.* 11, 172). Aus der α- und der β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (Bredt, Holz, *J. pr.* [2] 95, 148) oder mit Quecksilberacetamid in wäßr. Pyridin (Forster, Zimmerli, *Soc.* 97, 2171). Durch Einw. von Chloramin auf α- oder β-Isonitrosocampher in 1n-Natronlauge (Forster, *Soc.* 107, 265). — Orangegelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 75° (A.), 74—75° (B., H.), 73—74° (Sch.; F., Z.). $[\alpha]_D$: +134,8° (in Chloroform; c = 1,8) (F., Z.). — Liefert beim Erhitzen Camphenon (S. 105) und [d-Campher]-chinon-azin-(3) (A., *G.* 24 II, 47, 319; vgl. a. Sch.); Camphenon entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen mit Kupferpulver (B., H.). Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer, alkoholischer Lösung die α- und β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) (F., Z.). Die Bisulfitverbindung (s. u.) liefert bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure [d-Campher]-chinon-azin-(3), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Wasserdampf-Strom Campherchinon (Rimini, *G.* 26 II, 292). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther die α-Form des [d-Campher]-chinon-methylhydrazons-(3); reagiert analog mit Phenylmagnesiumjodid (Forster, Cardwell, *Soc.* 103, 867).

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ \quad C(CH_3)_2\\ H_2C-CH\text{———}C:N:N\end{matrix}\quad ^{1)}$$

Verbindung $C_{10}H_{15}O_4N_2SK + 2H_2O = C_{10}H_{14}ON_2 + KHSO_3 + 2H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von Diazocampher mit $KHSO_3$ in wäßr. Lösung auf 80—85° (Rimini, *G.* 26 II, 291). — Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser.

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-nitrimin-(2), „Pernitroso-isonitrosocampher" $C_{10}H_{15}O_3N_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N_2O_2\\ C:N\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf das Kaliumsalz von „Pernitrosocampher" in Äther (Forster, Trotter, Weintroube, *Soc.* 99, 1989). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: +103,1° (in Chloroform; c = 0,6). Löst sich leicht in wäßr. Natronlauge mit gelber Farbe, die Lösung gibt mit Ferrosulfat einen grünlich-blauen Niederschlag, der dunkelbraun wird. Gibt mit Hydroxylaminacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung [d-Campher]-chinon-β-dioxim.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***5-Methyl-2-isopropenyl-1-formyl-cyclohexanon-(6), Formyl-dihydrocarvon*** bezw. ***5-Methyl-2-isopropenyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6), Oxymethylen-dihydrocarvon*** $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\ CO\cdot CH(CHO)\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ bezw. $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\ CO\cdot C(:CH\cdot OH)\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ *(S. 590).* Liefert bei der Hydrierung in

---

1) Wird im Hauptwerk auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C<\begin{matrix}N\\ \Vert\\ N\end{matrix}\end{matrix}$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 3566) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über Diazocampher bis zum 1. I. 1920.

Gegenwart von kolloidalem Palladium je nach den Bedingungen 5-Methyl-1-oxymethyl-2-isopropenyl-cyclohexanon-(6) oder Methyldihydrocarvon (S. 89) (Kötz, Schaeffer, *J. pr.* [2] **88**, 628).

2. ***1.1.5-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(4)-on-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\cdot CH_2}{CO\text{———}CH}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* In sehr geringer Menge bei tagelangem Erhitzen von Mesityloxyd und Natrium-acetylaceton in Alkohol unter einem Überdruck von 600 bis 700 mm Hg (Scheiber, Meisel, *B.* **48**, 261). — Riecht terpenartig. Kp_{18}: 100—110°. — Gibt mit Semicarbazid ein Monosemicarbazon (s. u.) und 3.4.4.6-Tetramethyl-4.5-dihydro-indazol-carbonsäure-(1 oder 2)-amid (Syst. No. 3470).

Monosemicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{16}O{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 167° (Scheiber, Meisel, *B.* **48**, 261).

3. ***1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6), „Tetramethylorcin"*** $C_{11}H_{16}O_2 = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=}C(CH_3)}{C(CH_3)_2\cdot CO}}{>}C(CH_3)_2$ *(S. 591).* *B.* Zur Bildung aus Orcin und Methyljodid vgl. Herzig, Wenzel, *M.* **32**, 470; H., Erthal, *M.* **32**, 491. — Gibt mit Brom in CCl_4 Dibromtetramethylorcin (H., W.). Einw. von Zink und Essigsäure: H., W., *M.* **37**, 563.

x.x-Dibrom-1.1.2.5.5-pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6), „Dibrom-tetramethylorcin" $C_{11}H_{14}O_2Br_2$. *B.* Aus Tetramethylorcin und Brom in CCl_4 (Herzig, Wenzel, *M.* **32**, 474). — Monokline Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 79,5°. — Liefert bei der Einw. von Zink und Essigsäure Tetramethylorcin (H., W., *M.* **37**, 563). Spaltet beim Kochen mit Wasser sehr langsam Brom ab (H., W., *M.* **32**, 476). Liefert bei der Behandlung mit verd. Kalilauge Diisopropylketon, Fumarsäure und eine Säure $C_{11}H_{16}O_4$ (s. u.) (H., W., *M.* **32**, 478).

Verbindung $C_{11}H_{16}O_4 = C_{10}H_{15}O_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von Dibromtetramethylorcin mit verd. Kalilauge, neben anderen Produkten (Herzig, Wenzel, *M.* **32**, 481). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. — Wird durch 30%iges Wasserstoffperoxyd und durch 2%ige Kalilauge nicht angegriffen. Liefert mit Diazomethan einen Methylester $C_{12}H_{18}O_4$ (F: 64—67°).

4. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyl-4-formyl-cyclopenten-(1)-on-(5), Formyl-isothujon*** bezw. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyl-4-oxymethylen-cyclopenten-(1)-on-(5), Oxymethylen-isothujon*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\text{—}C(CH_3)}{OHC\cdot HC\text{———}CO}{>}C\cdot CH_3$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\text{—}C(CH_3)}{HO\cdot CH{:}C\text{———}CO}{>}C\cdot CH_3$ *(S. 591).* Gibt in Methanol bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium Methylisothujon (S. 89) (Kötz, Schaeffer, *J. pr.* [2] **88**, 627).

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Formyl-campher*** bezw. ***1.7.7-Trimethyl-3-oxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Oxymethylen-campher*** bezw. ***1.7.7-Trimethyl-3-formyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)*** $C_{11}H_{16}O_2$ =

```
H₂C—C(CH₃)—CO            H₂C—C(CH₃)—CO                H₂C—C(CH₃)—C·OH
 |   C(CH₃)₂  |    bezw.   |   C(CH₃)₂  |       bezw.    |   C(CH₃)₂  ||
H₂C—CH——————CH·CHO       H₂C—CH——————C:CH·OH          H₂C—CH——————C·CHO
```

a) ***3-Oxymethylen-d-campher*** bezw. ***desmotrope Formen*** $C_{11}H_{16}O_2$, Formeln s. o. *(S. 591).* Mutarotation in Alkohol (c = 1): Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: +198°, Enddrehung nach 20 Stdn. $[\alpha]_D^{20}$: +187° (Pope, Read, *Soc.* **103**, 445). Geschwindigkeit der Mutarotation in Alkohol und Äthylendichlorid: Lowry, Courtman, *Soc.* **103**, 1217. Ultraviolettes Licht ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Mutarotation in Alkohol und Äthylendichlorid (L., C.). Rotationsdispersion: P., R.; Rupe, *A.* **409**, 332. Absorptionsspektrum in benzolischer Lösung: Ru., Silberstrom, *A.* **414**, 105, 106; in alkoh. Lösung und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: Lowry, Southgate, *Soc.* **97**, 906, 908. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiummohr in Eisessig geringe Mengen 3-Methyl-campher (Kötz, Schäffer, *J. pr.* [2] **88**, 626), in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol als Hauptprodukt 3-Oxymethyl-campher, daneben 3-Methylen-campher, 3-Methyl-campher und die Äthyläther des 3-Oxymethyl-camphers (?) und 3-Oxymethylen-camphers (Rupe, Akermann, Takagi, *Helv.* **1**, 453, 465; Ru., D. R. P. 307357; *C.* **1918** II, 493; *Frdl.* **13**, 1060); Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Nickel: Ru., A., *Helv.* **2**, 214.

Oxymethylen-d-campher-Derivate, die sich nur von der Enolform $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:CH\cdot OH}{|}}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 741.

3-Iminomethyl-d-campher bezw. **3-Aminomethylen-d-campher** $C_{11}H_{17}ON$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot CH:NH}{|}}$ bezw. $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:CH\cdot NH_2}{|}}$ *(S. 594).* Konstitution nach LOWRY, SOUTHGATE (*Soc.* **97**, 908): $C_8H_{14}<\overset{C\cdot NH_2}{\underset{C\cdot CHO}{\|}}$. — Geschwindigkeit der Mutarotation alkoh. Lösungen, auch in Gegenwart von Ammoniak: LOWRY, COURTMAN, *Soc.* **103**, 1218. Die Geschwindigkeit der Mutarotation alkoh. Lösungen wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhöht (L., C.). Absorptionsspektrum alkoholischer und salzsaurer alkoholischer Lösungen: L., SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 908.

3-Brom-3-formyl-d-campher $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CBr\cdot CHO}{|}}$ *(S. 595).* Zeigt in alkoh. Lösung schwache Mutarotation: Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: +73,2°; Enddrehung nach 2 Tagen $[\alpha]_D^{20}$: +71,6° (c = 1) (POPE, READ, *Soc.* **103**, 446). In benzolischer Lösung tritt keine Mutarotation auf: $[\alpha]_D^{20}$: +80,6° (c = 0,8) (P., R.). Rotationsdispersion der Lösungen in Alkohol und Benzol bei 20°: P., R. Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: LOWRY, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 906.

b) ***3-Oxymethylen-l-campher*** bezw. desmotrope Formen $C_{11}H_{16}O_2$, Formeln s. S. 333. *B.* Aus l-Campher und Isoamylformiat in Äther bei Gegenwart von Natrium (POPE, READ, *Soc.* **103**, 445). — Mutarotation in Alkohol (c = 1): Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: —195°, Enddrehung nach 20 Stdn. $[\alpha]_D^{20}$: —185°. Rotationsdispersion der Lösungen in Alkohol bei 20°: P., R.

3-Brom-3-formyl-l-campher $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CBr\cdot CHO}{|}}$. F: 44° (POPE, READ, *Soc.* **103**, 447). Optisches Verhalten: P., R., *Soc.* **103**, 446.

c) ***3-Oxymethylen-dl-campher*** bezw. desmotrope Formen $C_{11}H_{16}O_2$, Formeln s. S. 333. *B.* Durch langsame Krystallisation einer Lösung gleicher Mengen 3-Oxymethylen-d-campher und 3-Oxymethylen-l-campher in Petroläther (POPE, READ, *Soc.* **103**, 446). — F: 80—81°.

3-Brom-3-formyl-dl-campher $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CBr\cdot CHO}{|}}$. *B.* Durch Krystallisation einer Lösung gleicher Mengen 3-Brom-3-formyl-d-campher und 3-Brom-3-formyl-l-campher in Alkohol (POPE, READ, *Soc.* **103**, 447). — Tafeln (aus Alkohol). F: 46,5°. Weniger löslich als die optisch-aktiven Komponenten.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$.

1. ***1.1.2.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6), „Pentamethylorcin"*** $C_{12}H_{18}O_2 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)=C(CH_3)\\C(CH_3)_2\text{———}CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Orcin mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (HERZIG, WENZEL, *M.* **32**, 470). In besserer Ausbeute bei der Einw. von Methyljodid auf Orcin in wäßr. Kalilauge, neben Tetramethylorcin (H., ERTHAL, *M.* **32**, 498). — F: +8°; Kp_{12}: 120° (H., W.). — Gibt mit Brom in CCl_4 Brompentamethylorcin (s. u.) (H., W.). Einw. von Zink und Essigsäure: H., W., *M.* **37**, 564.

x-Brom-1.1.2.3.5.5-hexamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6), „Brompentamethylorcin" $C_{12}H_{17}O_2Br$. *B.* Aus Pentamethylorcin und Brom in CCl_4 (HERZIG, WENZEL, *M.* **32**, 484). — Monokline Krystalle (aus Petroläther). F: 43—45°. Kp_{12}: 157° bis 160°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton und Benzol, schwer in Methanol und Petroläther. — Liefert bei der Einw. von Zink und Essigsäure Pentamethylorcin (H., W., *M.* **37**, 564). Gibt mit siedender verdünnter Kalilauge eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ (s. u.) (H., W., *M.* **32**, 488).

Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$. Zur Konstitution vgl. HERZIG, WENZEL, *M.* **37**, 551. — *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Brompentamethylorcin mit 0,4%iger Kalilauge (H., W., *M.* **32**, 488; **37**, 556). — Öl. Kp: 225—229°; Kp_{12}: 123—125°. — Wird durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung oder durch CrO_3 in Eisessig nur zum geringen Teil angegriffen. Gibt bei wiederholter Einw. von 10%iger Kalilauge neben anderen Produkten geringe Mengen der Verbindungen $C_{11}H_{18}O$(?) und $C_{11}H_{20}O_4$ (S. 335).

Verbindung $C_{11}H_{18}O$(?). *B.* Durch wiederholtes Erhitzen der Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 334) mit 10%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (HERZIG, WENZEL, *M.* 37, 558). — Kp_{15}: 102—103°. Bestimmung der Dampfdichte: H., W. — Addiert kein Brom.

Verbindung $C_{11}H_{20}O_4 = C_{10}H_{19}O_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch wiederholtes Erhitzen der Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 334) mit 10%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (HERZIG, WENZEL, *M.* 37, 558). — Krystalle (aus Benzol). F: 133—135°. — Wird durch 30%iges Wasserstoffperoxyd und durch siedende 10%ige Kalilauge nicht angegriffen. Liefert mit Diazomethan den Methylester $C_{12}H_{22}O_4$ (Krystalle; F: 38—40°).

2. ***1-Hexahydrobenzoyl-cyclopentanon-(2) (?), [2-Oxo-cyclopentyl]-cyclohexyl-keton (?)*** $C_{12}H_{18}O_2 = H_2C\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH \cdot CO \cdot CH\langle{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}$ (?). *B.* Durch Einw. von Natrium auf den Methylester der δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure in Toluol (WALLACH, *A.* 381, 107). — Eigenartig riechendes Öl. Kp_{11}: 150°. Leicht löslich in 10%iger Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure. Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium und Methyljodid in Toluol eine Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$ (s. u.). Gibt weder ein Oxim noch ein Semicarbazon. Gibt mit $FeCl_3$ in wäßrig-alkoholischer Lösung eine violette Färbung. Gibt mit Kupferacetat-Lösung ein graugrünes Kupfersalz.

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$. Aus 1-Hexahydrobenzoyl-cyclopentanon-(2)(?) durch aufeinanderfolgende Einw. von Natrium und Methyljodid in Toluol (WALLACH, *A.* 381, 109). — Kp_{13}: 150°. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Liefert kein Kupfersalz. Verbindet sich sehr schnell in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Semicarbazid.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}O_2N_3$ der Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 203° (WALLACH, *A.* 381, 110). Sehr wenig löslich in Methanol.

3. ***1.7.7-Trimethyl-3-acetyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Acetyl-campher*** bezw. ***3-[α-Oxy-äthyliden]-campher*** bezw. ***1.7.7-Trimethyl-3-acetyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)*** $C_{12}H_{18}O_2$ =

```
H2C—C(CH3)—CO                 H2C—C(CH3)—CO                   H2C—C(CH3)—C·OH
 |    C(CH3)2  |       bezw.   |    C(CH3)2  |         bezw.   |    C(CH3)2  ||
H2C—CH———CH·CO·CH3            H2C—CH———C:C(OH)·CH3            H2C—CH———C·CO·CH3
```

(*S. 596*). Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. — Keto-Enol-Gleichgewichte in Methanol, Alkohol, Äther, Ameisensäure, Eisessig und Essigester bei 18°: K. H. MEYER, *B.* 47, 827, 830. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LOWRY, SOUTHGATE, *Soc.* 97, 910.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{20}O_2$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-propionyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Propionyl-campher*** bezw. ***3-[α-Oxy-propyliden]-campher*** bezw. ***1.7.7-Trimethyl-3-propionyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)*** $C_{13}H_{20}O_2$, s. untenstehende

```
H2C—C(CH3)—CO                         H2C—C(CH3)—CO
 |    C(CH3)2  |             bezw.     |    C(CH3)2  |              bezw.
H2C—CH———CH·CO·CH2·CH3                H2C—CH———C:C(OH)·CH2·CH3
```

```
H2C—C(CH3)—C·OH
 |    C(CH3)2  ||
H2C—CH———C·CO·CH2·CH3
```

Formeln (*S. 597*). Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. — Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LOWRY, SOUTHGATE, *Soc.* 97, 910.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-acetonyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Acetonyl-campher, Campheryl-(3)-aceton*** $C_{13}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |    C(CH3)2  |
H2C—CH———CH·CH2·CO·CH3
```

Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. — *B.* Durch Reduktion von Campheryliden-(3)-aceton mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 337). In geringer Menge bei der Einw. von Natriummalonester auf Campheryl-(3)-essigsäurechlorid in Äther oder siedendem Benzol und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Eisessig und 30%iger Schwefelsäure (R., W., T., *Helv.* 1, 336). — Bitter schmeckendes Öl. Kp_{12}: 148,5° bis 149°. D_4^{20}: 1,0213. $[\alpha]_D$: +49,25° (unverdünnt), +60,73° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und einer Lösung in Benzol: R., W., T., *Helv.* 1, 317.

Merklich löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr. Gibt mit $NaHSO_3$ bei 48—50° schmelzende Krystalle. Gibt mit Benzaldehyd α-Benzal-α'-[campheryl-(3)]-aceton. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 87—89°.

Monosemicarbazon $C_{14}H_{23}O_2N_3 = C_{13}H_{20}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204° (Zers.) (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 338). — Wird durch Mineralsäuren leicht gespalten, etwas schwerer durch Oxalsäure.

3. ***Dioxo-Verbindung*** $C_{13}H_{20}O_2$ ***aus Selinen.*** *B.* Aus natürlichem Selinen (Ergw. Bd. V, S. 218) durch Oxydation mit Ozon in Eisessig (SEMMLER, RISSE, *B.* 45, 3727). In geringer Menge bei der Ozonisierung des regenerierten Selinens (S., R., *B.* 45, 3730). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 178—180°; D^{20}: 1,0566; n_D: 1,4999; α_D: +15° (S., R.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Bromlösung eine Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ (Syst. No. 1005) (S., R., *B.* 46, 600).

Disemicarbazon $C_{15}H_{26}O_2N_6 = C_{13}H_{20}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 228° (Zers.) (SEMMLER, RISSE, *B.* 45, 3727).

9. 1.7.7-Trimethyl-3-butyryl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Butyrylcampher bezw. 3-[α-Oxy-butyliden]-campher bezw. 1.7.7-Trimethyl-3-butyryl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2) $C_{14}H_{22}O_2$, s. untenstehende

H_2C—$C(CH_3)$—CO | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH——CH·CO·CH_2·CH_2·CH_3 bezw. H_2C—$C(CH_3)$—CO | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH——C:C(OH)·CH_2·CH_2·CH_3 bezw. H_2C—$C(CH_3)$—C·OH | $C(CH_3)_2$ ‖ H_2C—CH——C·CO·CH_2·CH_2·CH_3

Formeln *(S. 598)*. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. — Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LOWRY, SOUTHGATE, *Soc.* 97, 910.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O_2$.

1. ***4-Hexyl-1-propenyl-cyclohexandion-(3.5 oder 2.6), 2 (oder 5)-Hexyl-5 (oder 2)-propenyl-dihydroresorcin*** $C_{15}H_{24}O_2$ = $C_6H_{13}\cdot HC<^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$ oder $C_6H_{13}\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dioxy-5-hexyl-2-propenyl-benzochinon-(1.4) (Oxyperezon, Syst. No. 799) durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 23). — Nadeln (aus Eisessig). F: 140—144°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther und Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure oder Natriumhydroxyd; hält sich besser an der Luft. Löst sich in wäßr. Alkali und wird aus dieser Lösung durch CO_2 wieder ausgefällt. Die essigsaure Lösung gibt mit Phenylhydrazin eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Blau übergeht; die alkoh. Lösung gibt mit Phenylhydrazin eine blaue Färbung.

2. ***Dioxo-Verbindung*** $C_{15}H_{24}O_2$ ***aus Cedren*** *(S. 598)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Cedren mit Ozon in Eisessig (SEMMLER, RISSE, *B.* 45, 357). — Kp_{13}: 170—180°. D^{20}: 1,0386. n_D: 1,50433. α_D: —26°.

11. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{34}O_2$.

1. ***3.3'-Dioxo-2.5.5.2'.5'.5'-hexamethyl-dicycloheptyl(?), Tetrahydro-γ-dieucarvelon*** $C_{20}H_{34}O_2 = \left[\begin{matrix}(CH_3)_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH—\right]_2$ (?). *B.* Durch Hydrierung von γ-Dieucarvelon in Aceton in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* 403, 104). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106°. Leicht löslich in verd. Alkohol.

6.7.6'.7'-Tetrabrom-3.3'-dioxo-2.5.5.2'.5'.5'-hexamethyl-dicycloheptyl (?), γ-Dieucarvelontetrabromid $C_{20}H_{30}O_2Br_4 = \left[\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CHBr\cdot CHBr \\ H_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH—\right]_2$ (?). *B.* Aus γ-Dieucarvelon und Brom in Eisessig (WALLACH, *A.* 403, 105). — Nadeln. F: 187—188°.

2. ***3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl, Tetrahydro-α-dicarvelon*** $C_{20}H_{34}O_2 = \left[H_2C<^{CO——CH(CH_3)}_{CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH—\right]_2$.

Linksdrehendes Tetrahydro-α-dicarvelon $C_{20}H_{34}O_2$ = $\left[H_2C<{CO\text{———}CH(CH_3)\atop CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH-\right]_2$. *B.* Aus linksdrehendem α-Dicarvelon oder linksdrehendem γ-Dicarvelon durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in wäßr. Aceton (WALLACH, *A.* **381**, 69; **403**, 97, 101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°. $[\alpha]_D$: —67,34° (in Chloroform). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung eine Säure $C_{20}H_{34}O_6$. Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 3.3′-Dioxy-2.2′-dimethyl-5.5′-diisopropyl-dicyclohexyl.

Dioxim $C_{20}H_{36}O_2N_2 = C_{20}H_{34}(:N\cdot OH)_2$. Beginnt bei 206° zu sintern und schmilzt bei 212—214° (WALLACH, *A.* **403**, 99).

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

Zur Konstitution der Chinone vgl. z. B. PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 811; HAAKH, *J. pr.* [2] **82**, 546; TSCHITSCHIBABIN, Ж. **48**, 1709; *J. pr.* [2] **86**, 401; v. WEINBERG, *B.* **52**, 937[1]).

Zur Konstitution der chinhydronartigen Verbindungen vgl. K. H. MEYER, *B.* **43**, 159; RICHTER, *B.* **43**, 3603; **46**, 3434; KNORR, *B.* **44**, 1503; JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 303; *B.* **45**, 873; PFEIFFER, *A.* **404**, 1; **412**, 257; LIFSCHITZ, *B.* **49**, 2050; SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 342; P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. [Stuttgart 1927], S. 274.

1. Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_2$.

1. *Cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), Benzochinon-(1.2), o-Chinon* $C_6H_4O_2$ = $HC<{CH\cdot CO\atop CH:CH}>CO$ *(S. 600).* Zur Konstitution der roten und der farblosen Form vgl. WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2172; KEHRMANN, *B.* **44**, 2632; K., CORDONE, *B.* **46**, 3009; v. WEINBERG, *B.* **52**, 938[1]).

o-Chinon gibt mit äther. Salzsäure 3- und 4-Chlor-brenzcatechin (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2187). Umsetzung mit 4-Phenyl-benzophenon-kalium: SCHLENK, THAL, *B.* **46**, 2852. o-Chinon oxydiert Triphenylmethylmagnesiumchlorid in Benzol zu Bis-triphenylmethylperoxyd (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* **43**, 1302).

Polymere Form des o-Chinons. Ist in o-Chinon gelegentlich in geringen Mengen enthalten und scheidet sich beim Lösen in 2%iger äther. Salzsäure ab (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2187). — Gelbes Pulver. Zeigt keine Chinonreaktionen.

Benzochinon-(1.2)-monoxim, o-Chinon-monoxim bezw. **o-Nitroso-phenol** $C_6H_5O_2N = HO\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $ON\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 600). B.* Man kocht p-Toluolsulfonsäure-[o-nitroso-phenyl]-ester mit Kalkbrei, löst das entstandene Calciumsalz des o-Nitrosophenols in wenig Wasser, säuert mit Metaphosphorsäure an und zieht mit Petroläther aus (BAUDISCH, KARZEW, *B.* **45**, 1171; B., ROTHSCHILD, *B.* **48**, 1662). Man kocht das Kupfersalz des 2-Oxy-phenylnitrosohydroxylamins (Syst. No. 2221) mit Essigester (B., K., *B.* **45**, 1169) oder das Kupfersalz des 2-Methoxy-phenylnitrosohydroxylamins mit Xylol (B., R., *B.* **48**, 1661) und führt das entstandene Kupfersalz des o-Nitroso-phenols über das Calciumsalz in freies o-Nitroso-phenol über (B., K.; B., R.). Eine Lösung von o-Nitro-phenol in Essigsäure wird mit Petroläther überschichtet und mit Zinkstaub versetzt; das entstehende o-Nitrosophenol geht beim Schütteln in die Petroläther-Schicht über (B., *B.* **51**, 1058). Siehe auch unten die Bildung der Salze. — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Petroläther bei raschem Verdunsten). Riecht sehr stechend. Verflüchtigt sich sehr rasch. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind tiefgrün. Durch Kupfersalze werden die Lösungen entfärbt bezw. in die roten Lösungen des Kupfersalzes (s. u.) übergeführt; Verwendung dieser Reaktion zum Nachweis geringer Mengen Kupfer: B., R., *B.* **48**, 1662; B., *B.* **51**, 1058. — Die folgenden Salze sind leicht löslich außer in Petroläther; die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln sind tiefrot. — $Cu(C_6H_4O_2N)_2$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol) (B., K.). — $Al(C_6H_4O_2N)_3$. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes des 2-Oxy-phenylnitrosohydroxylamins mit Aluminiumnitrat, säuert mit Metaphosphorsäure bei 0° an und schüttelt mit Essigester aus (B., R., *B.* **48**, 1664). Fast schwarze Krystalle. — $Mn(C_6H_4O_2N)_2$. *B.* Wie das Aluminiumsalz oder aus dem Mangansalz des 2-Oxy-phenylnitrosohydroxylamins durch freiwillige Zersetzung oder durch Kochen mit Essigester (B., R.). Rotbraune, fast schwarze Krystalle

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin vgl. hierzu z. B. WIELAND, WECKER, *B.* **55**, 1806; GOLDSCHMIDT, GRAEF, *B.* **61**, 1858.

(aus Alkohol + Essigester). — $Fe(C_6H_4O_2N)_3$. *B.* Wie das Aluminiumsalz (B., K.). Glänzende, grünschwarze Krystalle (aus Essigester + Ligroin). — $Co(C_6H_4O_2N)_3$. *B.* Wie das Aluminiumsalz (B., K.). Fast schwarze Krystalle (aus Essigester + Petroläther).

Benzochinon-(1.2)-acetimid-oxim bezw. **o-Nitroso-acetanilid** $C_8H_8O_2N_2$ = HO·N:C_6H_4:N·CO·CH_3 bezw. ON·C_6H_4·NH·CO·CH_3 *(S. 600)*. *B.* Aus o-Nitro-acetanilid durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in wäßr. Suspension unter Kühlung und sofortige Oxydation der erhaltenen Lösung von o-Hydroxylamino-acetanilid mit Eisenchlorid und Natriumacetat (Green, Rowe, *Soc.* **111**, 618). — F: 107,5°. — Liefert bei schwachem Erwärmen mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung Benzofurazan (Syst. No. 4491). Gibt mit kalter konzentrierter Salzsäure eine gelbbraune krystalline Verbindung vom Schmelzpunkt 258—262°.

Benzochinon-(1.2)-dioxim, o-Chinondioxim $C_6H_6O_2N_2$ = HO·N:C_6H_4:N·OH *(S. 601)*. F: 145° (Zers.) (Green, Rowe, *Soc.* **101**, 2455). Ist ein Beizenfarbstoff.

„o-Dinitroso-benzol" $C_6H_4O_2N_2$ *(S. 601)* wird im Ergw. als Benzofuroxan $C_6H_4\langle N \cdot O \cdot N \rangle O$ (Syst. No. 4624) abgehandelt.

3-Chlor-benzochinon-(1.2), 3-Chlor-o-chinon $C_6H_3O_2Cl$ = O:C_6H_3Cl:O. *B.* Aus 3-Chlor-brenzcatechin beim Schütteln mit Silberoxyd und Natriumsulfat in Äther oder mit Bleidioxyd in Petroläther und Äther (Willstätter, Müller, *B.* **44**, 2189). — Hellgelbe bis leuchtend rote geruchlose Prismen. Verfärbt sich bei 63° und zersetzt sich bei etwa 68°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich rasch. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die in Schwarz übergeht.

4-Chlor-benzochinon-(1.2), 4-Chlor-o-chinon $C_6H_3O_2Cl$ = O:C_6H_3Cl:O. *B.* Beim Schütteln von 4-Chlor-brenzcatechin mit Silberoxyd und Natriumsulfat in Äther (Willstätter, Müller, *B.* **44**, 2188). — Hellgelbe bis dunkelrote, schwach riechende Nadeln (aus Hexan). F: ca. 78°; zersetzt sich bei weiterem Erwärmen. — Zersetzt sich innerhalb von 1—2 Tagen, rascher in wäßriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

4-Chlor-benzochinon-(1.2)-dioxim $C_6H_5O_2N_2Cl$ = HO·N:C_6H_3Cl:N·OH. *B.* Aus 5-Chlor-benzofuroxan (Syst. No. 4624) in Alkohol bei der Reduktion mit alkal. Hydroxylamin-Lösung (Green, Rowe, *Soc.* **103**, 900). — Braunes Krystallpulver. F: 128°. — Liefert in alkal. Lösung bei der Destillation mit Wasserdampf 5-Chlor-benzofurazan (Syst. No. 4491).

„4-Chlor-1.2-dinitroso-benzol" $C_6H_3O_2N_2Cl$ s. 5-Chlor-benzofuroxan, Syst. No. 4624.

4.5-Dichlor-benzochinon-(1.2), 4.5-Dichlor-o-chinon $C_6H_2O_2Cl_2$ = O:$C_6H_2Cl_2$:O. *B.* Aus 4.5-Dichlor-brenzcatechin beim Schütteln mit Silberoxyd in trocknem Äther (Willstätter, Müller, *B.* **44**, 2190). — Hellgelbe bis gelbrote Prismen und Tafeln. F: 94° (Zers.) Ist in festem Zustande einige Tage haltbar. Zersetzt sich in wäßriger und in alkoholischer Lösung.

Verbindung von 4.5-Dichlor-benzochinon-(1.2) mit 4.5-Dichlor-brenzcatechin, Tetrachlor-o-chinhydron $C_{12}H_6O_4Cl_4$ = $C_6H_2O_2Cl_2$ + $C_6H_4O_2Cl_2$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (Willstätter, Müller, *B.* **44**, 2191). — Schwarze Prismen. Zersetzt sich bei 85°. Wird durch Äther zerlegt. Sehr wenig löslich in Benzol, löslich in Wasser; die Lösungen sind grünlich-gelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2), Tetrachlor-o-chinon $C_6O_2Cl_4$ = O:C_6Cl_4:O *(S. 602)*. F: 129° (Pfeiffer, *A.* **412**, 294). — Die bei Einw. von Methanol von Jackson, MacLaurin (*Am.* **38**, 150) neben anderen Produkten erhaltene und als „Hexachlor-o-chinomonomethylhemiacetal-brenzcatechinäther" formulierte Verbindung wird von Jackson, Kelley (*Am.* **47**, 208) als 3.6-Dichlor-4-methoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (Syst. No. 798) aufgefaßt. Das bei Einw. von kaltem Benzylalkohol entstehende Produkt hat nicht die Zusammensetzung $C_{13}H_8O_4Cl_4$, sondern ist 3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (J., K., *Am.* **47**, 202).

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit Benzol $C_6O_2Cl_4$ + $3C_6H_6$ *(S. 603)*. F: 37—42° (Pfeiffer, *A.* **412**, 294).

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit Toluol $C_6O_2Cl_4$ + C_7H_8 *(S. 603)*. F: 45—50° (Pfeiffer, *A.* **412**, 294).

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit p-Xylol $C_6O_2Cl_4$ + C_8H_{10}. Tiefrote Prismen. F: ca. 83° (Pfeiffer, *A.* **412**, 295).

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit Hexamethylbenzol $C_6O_2Cl_4 + C_{12}H_{18}$. *B.* Aus den Komponenten in Eisessig-Lösung (PFEIFFER, *A.* **412**, 296). — Grünschwarze Nadeln. F: 140—143°.

Verbindung $C_{12}H_2O_4Cl_6$(?) *(S. 603)* ist als 3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (Syst. No. 771) erkannt worden (JACKSON, KELLEY, *Am.* **47**, 202).

„4-Brom-1.2-dinitroso-benzol" $C_6H_3O_2N_2Br$ s. 5-Brom-benzofuroxan, Syst. No. 4624.

3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2), Tetrabrom-o-chinon $C_6O_2Br_4 = O:C_6Br_4:O$ *(S. 604)*. Zur Umsetzung mit rauchender Salpetersäure und Brom vgl. JACKSON, FLINT, *Am.* **43**, 142. Beim Schütteln einer benzolischen Lösung von Tetrabrom-o-chinon mit einer wäßr. Lösung von Kaliumsulfit bei 10° entsteht das Dikaliumsalz einer Dibrombrenzcatechin-disulfonsäure (Syst. No. 1563); Einw. von Kaliumsulfit-Lösung auf Tetrabrom-o-chinon bei 50°: J., BEGGS, *Am. Soc.* **38**, 679, 682. Tetrabrom-o-chinon liefert mit Natronlauge Tetrabrombrenzcatechin und je nach den Bedingungen die Verbindungen $C_{10}H_5O_7Br_5$(?), $C_{10}H_6O_6Br_4$, $C_{10}H_8O_8Br_2$ oder $C_{11}H_6O_8Br_2$ (im *Hptw.* als $C_{11}H_8O_8Br_2$ formuliert); mit Sodalösung entstanden u. a. Bromanilsäure und die Verbindung $C_{10}H_6O_9Br_4$; Umsetzung mit Barytlauge und mit Natriumbicarbonat: J., FISKE, *Am.* **50**, 342, 378.

Verbindung $C_{13}H_4O_5Br_8 = 2C_6O_2Br_4 + CH_4O$ [**γ-Methanol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)**] *(S. 606)*. Ist als 3.5.6-Tribrom-4-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) erkannt worden (JACKSON, FLINT, *Am.* **48**, 8).

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit Dimethylamin $C_{10}H_{14}O_2N_2Br_4 = C_6O_2Br_4 + 2C_2H_7N$. *B.* Beim Einleiten von Dimethylamin in eine eisgekühlte Lösung von Tetrabrom-o-chinon in Alkohol, Äther oder Chloroform (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **38**, 684). — Schwarze Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich zwischen 115 und 125°. Zersetzt sich nach einiger Zeit, auch über konz. Schwefelsäure, schneller in Lösung. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{10}H_6O_8Br_4$. *B.* Beim Schütteln von Tetrabrom-o-chinon mit 1n-Natronlauge bei 6° (JACKSON, FISKE, *Am.* **50**, 375). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 217° (Zers.). Leicht löslich, außer in Benzol und Ligroin. — Mit Brom und Wasser entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 156°. — $CaC_{10}H_4O_8Br_4 + 6H_2O$.

Verbindung $C_{10}H_5O_7Br_5$(?). *B.* Bei der Einw. von 1,5 n-Natronlauge auf Tetrabrom-o-chinon bei Zimmertemperatur (JACKSON, FISKE, *Am.* **50**, 372). — Rhombische Prismen (aus Eisessig oder Benzol). F: 121° (Zers.). Leicht löslich, außer in Ligroin.

Verbindung $C_{10}H_8O_8Br_2$. *B.* Man läßt auf 20 g Tetrabrom-o-chinon eine Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 1 l Wasser bei Zimmertemperatur solange einwirken, bis der zuerst entstandene grüne Niederschlag verschwunden ist, säuert schwach an, filtriert vom ausgeschiedenen Tetrabrombrenzcatechin ab und extrahiert mit Äther (JACKSON, FISKE, *Am.* **50**, 356). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 207° (Zers.) (J., F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, sehr wenig in Ligroin. — Verhält sich gegen Kalilauge wie eine dreibasische Säure (J., F.). Brom reagiert mit der konzentrierten wäßrigen Lösung beim Erwärmen unter Bildung von CO_2, Hexabromdiacetyl (s. J., ADAMS, *Am. Soc.* **37**, 2522) und etwas Oxalsäure (J., F.). In verdünnter wäßriger Lösung bildet sich mit Brom die Verbindung $C_7H_5O_3Br_7$(?) (J., F.). — $Ba_3(C_{10}H_5O_8Br_2)_2$ (J., F.). — **Pyridinsalz** $C_{10}H_8O_8Br_2 + C_5H_5N$ (J., F.). Gelbe Flocken. F: 122—123°. Unlöslich in Äther und Benzol.

Verbindung $C_7H_5O_3Br_7$(?). *B.* Aus einer verdünnten wäßrigen Lösung der Verbindung $C_{10}H_8O_8Br_2$ und Brom in der Kälte (JACKSON, FISKE, *Am.* **50**, 370). — Prismen (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol unter teilweiser Zersetzung, schwer löslich in Ligroin. — Gibt mit Sodalösung eine bei 71—72° schmelzende **Verbindung** $C_7H_4O_4Br_6$(?).

Verbindung $C_{11}H_6O_8Br_2$ (*im Hptw., S. 608* als **Verbindung** $C_{11}H_8O_8Br_2$ bezeichnet). *B.* Man gibt zu 200 g Natriumhydroxyd in 1 l Wasser allmählich 100 g Tetrabrom-o-chinon bei 0°, säuert nach einigen Stunden an und filtriert vom ausgeschiedenen Tetrabrombrenzcatechin ab (JACKSON, FISKE, *Am.* **50**, 373). — Gelbliche Körner (aus Äther). F: 174° (Zers.) (J. F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Chloroform. — Verhält sich gegen Kalilauge wie eine dreibasische Säure (J., F.). Mit Brom und Wasser entsteht Hexabromdiacetyl (J., F.; vgl. J., ADAMS, *Am. Soc.* **37**, 2522).

„2.3-Dinitroso-1-nitro-benzol" $C_6H_3O_4N_3$ s. 4-Nitro-benzofuroxan, Syst. No. 4624.

4-Nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_6H_3O_3N_3 = O:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 5-Nitro-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

4-Nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_3O_3N_3 = O:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 4-Nitro-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

„4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" $C_6H_2O_6N_4$ s. 4.6-Dinitro-benzofuroxan, Syst. No. 4624.

3.4.5.6 - Tetranitro - benzochinon - (1.2), Tetranitro - o - benzochinon (?) $C_6O_{10}N_4 = O:C_6(NO_2)_4:O(?)$. *B.* In sehr geringer Menge aus Protocatechusäure und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig oder ohne Lösungsmittel (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 815). — Orangerote oder gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Die wäßr. Lösung ist gelb.

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), Benzochinon-(1.4), p-Chinon, Chinon*** $C_6H_4O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$ *(S. 609).*

Bildung und Darstellung.

B. Bei der elektrolytischen Oxydation einer Emulsion von Benzol in wäßr. Säuren an Bleidioxyd-Anoden als Hauptprodukt (KEMPF, *J. pr.* [2] **83**, 329; FICHTER, *Z. El. Ch.* **19**, 782; FICHTER, STOCKER, *B.* **47**, 2012). Bei der elektrolytischen Oxydation von Phenol in verd. Schwefelsäure an Bleidioxyd-Anoden, besser unter Verwendung eines Diaphragmas (F.; F., ST.; F., BRUNNER, *Bl.* [4] **19**, 282; F., ACKERMANN, *Helv.* **2**, 591). In geringer Menge aus Phenol und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1666). Über Bildung von Chinon aus Phenol an der Luft vgl. GIBBS, *C.* **1909** I, 1092; II, 597; *Am. Soc.* **34**, 1192; PRATT, GIBBS, *C.* **1913** II, 1047. Beim Erhitzen von festem Hydrochinon in Luft am Tageslicht oder im ultravioletten Licht; im Dunkeln entsteht bei 150—170° kein Chinon (HARTLEY, LITTLE, *Soc.* **99**, 1083). Beim Schütteln von Hydrochinon mit Wasser und Palladiumschwarz in einer CO_2-Atmosphäre (WIELAND, *B.* **45**, 491). Durch Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester auf Hydrochinon (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3022). In Form von Chinhydron wurde Chinon durch Oxydation von Hydrochinon z. B. mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrisalzen oder Kaliumrhodanid (COLIN, SÉNÉCHAL, *C. r.* **152**, 1586; **153**, 76), mit Kaliumpersulfat (C., SÉ.; DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 748), mit absol. Salpetersäure und Stickstoffdioxyd in Äther (KLEMENC, EKL, *M.* **39**, 689), mit Jodstickstoff (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 452), mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd (HOFMANN, *B.* **45**, 3333) erhalten. Aus p-Oxy-benzaldehyd und Peressigsäure (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1144). Aus Acetanilid oder Benzanilid und Kaliumpersulfat (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 749). Aus p-Nitro-anilin und Chlor in Salzsäure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 823). Aus 4-Amino-phenol oder 4-Methylamino-phenol und Silbernitrat in Wasser (KROPF, *J. pr.* [2] **88**, 73). Aus salzsaurem p-Anisidin und Brom in Wasser (WIELAND, *B.* **43**, 715). Aus 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und Ferrichlorid (COHN, *A.* **309**, 236; CROSSLEY, OGILVIE, *Am. Soc.* **39**, 121). Über die Bildung von Chinon bei der Einw. von Bleidioxyd auf Anilinschwarz vgl. GREEN, JOHNSON, *B.* **46**, 3771, 3779.

Zur *Darstellung* von Chinon aus Hydrochinon vgl. Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 85. Übersicht über die verschiedenen Darstellungsweisen: CHAVEAU, *C.* **1919** I, 229.

Physikalische Eigenschaften.

Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Alkohol: WALJASCHKO, Ж. **42**, 1022; *C.* **1910** II, 1752; in Alkohol: PRATT, GIBBS, *C.* **1913** II, 1047; LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1734; HANTZSCH, *B.* **49**, 522. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Substanz nimmt beim Belichten zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* **21**, 115). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 182; *A. ch.* [8] **25**, 345. — Löslichkeit von Chinon in verd. Schwefelsäure: KEMPF, *J. pr.* [2] **83**, 331 Anm. 2. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in einer wäßr. Natriumsulfit-Lösung: SCHILOW, FEDOTOW, *Z. El. Ch.* **18**, 937. Thermische Analyse der Gemische mit Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 158. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol und Benzol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 417. Zerstäubungselektrizität von Chinon enthaltenden Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 546.

Chemisches Verhalten.

Chinon gibt, in 10%iger Schwefelsäure suspendiert und an einer Blei-Anode elektrolytisch oxydiert, Maleinsäure, Traubensäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure und niedrigerschmelzende Äthylenoxyd-dicarbonsäure-(1.2) (KEMPF, *J. pr.* [2] **83**, 330). Liefert mit Ozon ein klebriges Produkt $C_6H_4O_8$(?), das mit Wasser Ameisensäure ergibt (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 14). 1 Mol Chinon reduziert in alkal. Lösung bei 20° ca. 5 Mol Silberbromid (GORDON, *J. phys. Chem.* **17**, 57); in neutraler Lösung findet keine Umsetzung statt (SEYEWETZ, *Bl.* [4] **11**, 450 Anm.). Chinon löst in saurer Lösung fein verteiltes Silber auf (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *C. r.* **151**, 616). Reagiert in neutraler, Kaliumchlorid bezw. Kaliumjodid enthaltender Lösung mit fein verteiltem Silber unter Bildung von Silberchlorid bezw. Silberjodid; in Gegenwart von Kaliumbromid entsteht ein silberoxydhaltiges Silberbromid (S., *C. r.* **154**, 355; *Bl.* [4] **11**, 451). Photographische Anwendung dieser Reaktionen: L., S.; LUMIÈRE, LUMIÈRE, SEYEWETZ, *C.* **1911** II, 257; Soc. anon.

A. LUMIÈRE et ses Fils, D. R. P. 239268; *C.* **1911** II, 1399; STENGER, HELLER, *C.* **1911** II, 1901; **1914** II, 5. Elektrolytische Reduktion von Chinon an Kupfer- oder Blei-Kathoden: LAW, *Soc.* **101**, 1550. Chinon gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium Hydrochinon (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3398). Chinon wird in wäßr. Lösung durch SO_2 zu Hydrochinon und Hydrochinonsulfonsäure reduziert (DODGSON, *Soc.* **105**, 2436); mit Na_2SO_3 bilden sich Hydrochinonsulfonsäure (Hauptprodukt) (PINNOW, *J. pr.* [2] **89**, 541; D.) und β-Hydrochinondisulfonsäure (P.); Einfluß der Temperatur und der Alkalinität der Lösung auf die Reaktion: D. Chinon wird durch Titantrichlorid in salzsaurer Lösung quantitativ zu Hydrochinon reduziert (KNECHT, HIBBERT, *B.* **43**, 3455). Bildet mit Methanol im Sonnenlicht Hydrochinon und Formaldehyd (GIBBS, *C.* **1912** II, 2044); H. MEYER, ECKERT (*M.* **39**, 248) erhielten bei dem gleichen Versuch nur eine rote amorphe Substanz. Einw. von Licht auf Chinon in Alkohol: M., E.; in Äther: KREMERS, WAKEMAN, *C.* **1910** I, 25. Weitere Reduktionen zu Hydrochinon durch organische Substanzen s. unten. — Gibt mit Chlorjod in CCl_4 2.5-Dichlor-chinon (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1484). Die bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf trocknes Chinon entstehende schwarzblaue Verbindung (vgl. SCHMIDLIN, *A. ch.* [8] **7**, 220) verliert beim Erwärmen Chlorwasserstoff unter Rückbildung von Chinon; Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dieser Verbindung zwischen 12° und 150°: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 634. Einw. von Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Chinon in Tetrachlormethan: MICHAEL, COBB, *J. pr.* [2] **82**, 304. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit, Ammoniak und etwas Zinkchlorid auf Chinon in Wasser bildet sich Chinonchlorimid (TARUGI, LENCI, *C.* **1912** I, 650). Chinon liefert mit einem großen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol zunächst eine graugrüne Additionsverbindung (?) und dann Azidohydrochinon (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **45** I, 311; vgl. O.-M., *G.* **45** II, 120). Chinon liefert mit Schwefelwasserstoff die Verbindung $C_{36}H_{22}O_{12}S$ (S. 343), mit KHS und Wasserstoffpersulfid die entsprechenden Additionsverbindungen (S. 343) (RICHTER, *B.* **43**, 3599).

Chinon gibt mit Triphenylmethyl, mit Triphenylchlormethan und Zinkstaub oder mit Triphenylmethylmagnesiumchlorid in Benzol Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* **43**, 1300). Liefert mit Chlorhydrochinon in Chloroform oder Äther sofort chlorfreies Chinhydron; in Benzol bildet sich intermediär eine Verbindung von Chinon mit Chlorhydrochinon (SCHMIDLIN, *B.* **44**, 1703). Oxydiert Pyrogallol in alkoh. Lösung zu der Verbindung $C_6H_4O_3$ (Ergw. Bd. VI, S. 539) (A. G. PERKIN, *Soc.* **103**, 661; *Pr. chem. Soc.* **29** [1913], 355). Additionsverbindungen von Chinon mit Orcin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon und Phloroglucin s. S. 343, 344. Über Küpenfarbstoffe, die bei der Einw. von Chinon auf Anthron und Anthronderivate entstehen, vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 251020, 267417; *C.* **1912** II, 1320; **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 712, 713. Chinon gibt mit Dimethylketen eine Additionsverbindung vom Schmelzpunkt 104,5° (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **39**, 971); Umsetzung mit Diäthylketen: ST., MAIER, *A.* **401**, 299. Chinon bildet mit 4-Phenyl-benzophenonkalium in äther. Lösung eine tiefblaugrüne, kaliumhaltige Verbindung (SCHLENK, THAL, *B.* **46**, 2851). Gibt mit Phenylbenzoyldiazomethan in siedendem Xylol p-Chinon-bis-diphenylmethid (STAUDINGER, *B.* **49**, 1971). Liefert mit Acetanhydrid und Eisenchlorid Oxyhydrochinontriacetat (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 128). Gibt mit 2-Mercapto-benzoesäure in Eisessig 2'.5'-Dioxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (CLARKE, SMILES, *Soc.* **99**, 1537). Bildet mit je 2 Mol β-Resorcylsäure, Gentisinsäure und Protocatechusäure Additionsverbindungen (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 363).

Gibt mit $^1/_2$ Mol Anilin in verd. Essigsäure (außer Hydrochinon) 2-Anilino-p-chinon und 2.5-Dianilino-p-chinon (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 118). Liefert mit Phenylisocyanat Chinon-dianil (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1044). Chinon gibt mit den drei Nitranilinen additionelle Verbindungen, und zwar mit o- und p-Nitranilin in Benzol oder in heißer alkoholischer Lösung (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1974), mit m-Nitranilin in kalter alkoholischer Lösung (G. MEYER, H. SUIDA, *A.* **416**, 185). Bei mehrstündigem Kochen von Chinon mit den drei Nitranilinen in alkoh. Lösung oder in Eisessig erhält man die entsprechenden 2.5-Bis-nitranilino-p-chinone (M., S.; vgl. H.), beim Kochen von 2 Mol Chinon mit 1 Mol Nitranilin und viel Wasser die entsprechenden Nitranilino-p-chinone (M., S., *A.* **416**, 183); letztere entstehen auch bei der Umsetzung in kalter salzsaurer Lösung, wobei sich primär hellbraunrote krystallinische Additionsverbindungen abscheiden (M., S.). Chinon gibt mit $^1/_2$ Mol p-Toluidin in verd. Essigsäure p-Toluidino-p-chinon sowie geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 185° und einer Verbindung $C_{25}H_{21}O_6N$; in wäßr. Lösung entsteht mit p-Toluidin neben Hydrochinon fast ausschließlich 2.5-Di-p-toluidino-p-chinon (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 124, 127; vgl. a. HELLER, *A.* **418**, 263). Umsetzungen mit anderen primären Aminen: S., S. Gibt mit Methylanilin in verd. Essigsäure [N-Methyl-anilino]-p-chinon, in Alkohol 2.5-Bis-[N-methyl-anilino]-p-chinon; analog reagieren andere sekundäre aromatische Amine (S., S.). Gibt mit 2 Mol Benzidin in siedendem Toluol eine Verbindung $C_{30}H_{28}O_2N_4$ (*s. Hptw. Bd. XIII, S. 220*), mit 1 Mol Benzidin in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (s. bei Benzidin, Syst. No. 1786) (BRASS, *B.* **46**, 2903). Über additionelle Verbindungen von Chinon mit aromatischen Diaminen vgl. SCHLENK, *A.* **368**, 283; SIEGMUND, *J. pr.* [2] **82**, 410.

Verwendung der Kondensationsprodukte aus Chinon und aromatischen Aminen in der Färberei: LESSER, D. R. P. 236074; *C.* **1911** II, 237; *Frdl.* **10**, 282. Chinon liefert beim Erwärmen mit 1.8- oder 1.5-Diamino-anthrachinon in Eisessig Küpenfarbstoffe (CASSELLA & Co., D. R. P. 269801; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 634; vgl. C. & Co., D. R. P. 267416; *C.* **1913** II, 2069; *Frdl.* **11**, 633). Liefert mit Glycinäthylester bezw. dl-Alanin-äthylester Äthylester des Diglycinochinons $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH)_2C_6H_2(:O)_2$ bezw. Dialaninochinons $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2C_6H_2(:O)_2$; daneben entsteht Hydrochinon (E. FISCHER, SCHRADER, *B.* **43**, 525). Bei der Destillation einer wäßr. Lösung von dl-Alanin und Chinon bildet sich Acetaldehyd (BACH, *Bio. Z.* **58**, 209; vgl. a. WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 206). {Chinon kondensiert sich mit Anthranilsäure zu 2-[2-Carboxy-anilino]-p-chinon und 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-p-chinon (VILLE, ASTRE, ... *Bl.* [3] **15**, 1025)}; analog reagieren in heißer alkoholischer Lösung 3- und 4-Amino-benzoesäure, während in wäßr. Lösung oder in Benzol + Äther Additionsprodukte aus Chinon und 2 Mol Amino-benzoesäure entstehen (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 472); analog verläuft die Umsetzung mit 4-Amino-benzoesäuremethylester (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **82**, 412). Chinon oxydiert Phenylaminoessigsäure in Wasser beim Kochen in einer Stickstoffatmosphäre zu Benzaldehyd (TRAUBE, *B.* **44**, 3148). Liefert mit 4-Brom-phenylhydrazin in Äther bei —60° Chinhydron und anscheinend 4-Brom-phenyldiimid (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 1531). Salzsaures m-Nitrophenylhydrazin wird von Chinon in wäßrig-alkoholischer Lösung zu Nitrobenzol oxydiert (BORSCHE, *A.* **357**, 174). Chinon vereinigt sich mit 2.6-Dinitro-phenylhydrazinhydrochlorid in alkoh. Lösung zu 2′.6′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 173). Oxydiert Fluorenonhydrazon zu Fluorenonazin (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 231), asymm. Dibenzylhydrazin in Alkohol bei 0° zu Tetrabenzyltetrazen (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 144). Liefert mit Piperidin in Alkohol in der Kälte 2.5-Di-piperidino-p-chinon (J. SCHMIDT, SIGWART, *B.* **46**, 1495). Umsetzung mit Pyrrol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin: SCH., SI. Gibt mit 1/4 Mol 2.5-Dimethyl-pyrrol in Alkohol bei Zimmertemperatur 2.5-Dimethyl-3.4-dichinonyl-pyrrol $(O:)_2C_6H_3\cdot C_6H_7N\cdot C_6H_3(:O)_2$ (Syst. No. 3237) und Hydrochinon; reagiert analog mit 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3615) und mit Pyrrocolin („Pyrindol", Syst. No. 3069) (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1080). Reagiert mit 2-Methyl-indolin und mit Tetrahydro-chinolin (M., R., *B.* **44**, 3616) sowie mit Hexahydrocarbazol (SCHM., SI.) in Alkohol wie mit sekundären aromatischen Aminen (S. 341). Reagiert mit Indol in siedendem Alkohol kaum, mit 2-Methyl-indol entsteht (neben Hydrochinon) 2-[2-Methyl-indolyl-(3)]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 3225); analoge Umsetzungen mit 1.2-Dimethyl-indol, 2.5-Dimethyl-indol und 2-Phenyl-indol: M., R., *B.* **44**, 3610. Gibt beim Erwärmen mit Azidobenzol in Benzol (außer Hydrochinon) N-Phenyl-aziminobenzochinon (Syst. No. 3888), α- und β-Diphenyl-[bisazimino-benzochinon] (Syst. No. 4187) und eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_4$ $\left[\begin{array}{l} N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO \\ \| \qquad\qquad\qquad | \\ N\text{———————}CH\cdot CO \end{array}\!\!>CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5\ (?)\right]$ (Syst. No. 3889) (WOLFF, *A.* **394**, 73; **399**, 290). Liefert mit Aldehydammoniak in Nitrobenzol bei 85—90° eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (GHOSH, *Soc.* **111**, 611).

S. 614, Z. 23 v. o. statt „B. **23**, *2794" lies „B.* **18**, *467".*

Biochemisches Verhalten.

Chinon bildet, dem Blut zugesetzt, sofort Methämoglobin (HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 254). Hemmt Keimung und Wachstum von Pflanzen (SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 346; CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 422). Desinfizierende Wirkung: COOPER, *Biochem. J.* **7**, 194. Über die physiologische Wirkung von Chinon vgl. ferner A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1023.

Färberisches Verhalten.

Chinon färbt Eiweißstoffe in wäßr. Lösung rot (RACIBORSKI, *C.* **1907** I, 1595; SUIDA, *H.* **85**, 318; COOPER, *Biochem. J.* **7**, 186). Wolle und Seide werden durch Chinon waschecht gefärbt (FAHRION, *Z. ang. Ch.* **22**, 2138; **26**, 328; SCHARWIN, *Z. ang. Ch.* **26**, 254; MEUNIER, *Z. ang. Ch.* **26**, 616; D. R. P. 240512; *C.* **1911** II, 1752; SUI.). Färben und Gerben der Haut durch Chinon: F.; MEUNIER, SEYEWETZ, *C.* **1914** II, 672; SOMMERHOFF, *C.* **1914** II, 671; **1917** I, 1167; MOELLER, *C.* **1918** II, 234, 418, 1103. Zur Verwendung von Chinon in der Färberei vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie 2. Aufl. Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 204.

Analytisches.

Farbreaktionen von Chinon mit organischen Stickstoff-Verbindungen: SUIDA, *H.* **85**, 318; COOPER, *Biochem. J.* **7**, 191; mit Methylphenylsulfid: PUMMERER, *B.* **43**, 1402 Anm. 2; mit Formaldehyd und Schwefelsäure: MCCRAE, *C.* **1912** I, 95. Chinon gibt mit der farblosen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ferrosulfat und Ammoniumrhodanid eine intensiv rote Färbung (MÖRNER, *H.* **78**, 313). Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung und Natron-

lauge eine kirschrote Färbung, die bei weiterem Zusatz von Natronlauge in Olivgrün übergeht (M.).

Bestimmung durch Reduktion mit Zinkstaub zu Hydrochinon und Titration des letzteren mit Jod in Gegenwart von $NaHCO_3$: WIELAND, *B.* **43**, 715. Zur Bestimmung mit Jodwasserstoff und Thiosulfat vgl. HABER, RUSS, *Ph. Ch.* **47**, 297; WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 1174; LUTHER, LEUBNER, *J. pr.* [2] **85**, 319. Man löst Chinon in kaltem Wasser und titriert mit Titantrichlorid in Gegenwart von Methylenblau als Indicator bis zur Entfärbung, oder man versetzt mit einem Überschuß von Titantrichlorid und titriert mit Eisenalaun-Lösung unter Zusatz von Kaliumrhodanid zurück (KNECHT, HIBBERT, *B.* **43**, 3456; vgl. a. SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 353).

Additionelle Verbindungen des Chinons.

Verbindung von Chinon mit Kaliumhydroxyd $C_6H_4O_2 + KOH$ bezw. $KC_6H_3O_2 + H_2O$. Zur Konstitution vgl. RICHTER, *B.* **43**, 3601. — *B.* Beim Versetzen einer verdünnten ätherischen Lösung von Chinon mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ASTRE, *C. r.* **121**, 530). — Blaue Krystalle. Wird durch Feuchtigkeit und durch Alkohol zersetzt.

Verbindung von Chinon mit Kaliumhydrosulfid $C_6H_4O_2 + KHS$ bezw. $KC_6H_3O_2 + H_2S$. Zur Konstitution vgl. RICHTER, *B.* **43**, 3600. — *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinon in Schwefelkohlenstoff mit einer alkoh. Lösung von KHS (R., *B.* **43**, 3602). — Grünschwarzes Pulver. Äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Verbindung von Chinon mit Wasserstoffpersulfid $2C_6H_4O_2 + H_2S_2$. Zur Konstitution vgl. RICHTER, *B.* **43**, 3600. — *B.* Aus Chinon und Wasserstoffpersulfid in Schwefelkohlenstoff (R., *B.* **43**, 3601). — Amorph, indigoblau. F: 115° (Zers.); löslich mit orangeroter Farbe unter Zersetzung. Gibt bei der Sublimation Chinon, Chinhydron, Hydrochinon und Schwefel. Liefert an feuchter Luft Chinhydron.

Verbindung von Chinon mit Phenol, Phenochinon $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O$ *(S. 615)*. Absorptionsspektrum in Alkohol-Phenol-Gemischen: PRATT, GIBBS, *C.* **1913** II, 1047; in einem Phenol-Chloroform-Gemisch: HANTZSCH, *B.* **49**, 522.

Verbindung von Chinon mit Hydrochinon, Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ *(S. 617)*. *B.* Über die Bildung von Chinhydron bei der gemäßigten Oxydation von Hydrochinon s. S. 340. Chinhydron entsteht aus Chinon bei der Einw. von Chlorwasserstoff (CLARK, *Am.* **14**, 571; SARAUW, *A.* **209**, 104; MICHAEL, COBB, *J. pr.* [2] **82**, 304) oder von Chlorhydrochinon (SCHMIDLIN, *B.* **44**, 1703). — Eine bei 25,1° ± 0,1° gesättigte wäßrige Lösung von Chinhydron enthält 0,0013 Mol undissoziiertes Chinhydron und je 0,017 Mol freies Chinon und Hydrochinon im Liter (LUTHER, LEUBNER, *J. pr.* [2] **85**, 318). Gefrierpunktserniedrigung einer wäßr. Lösung von Chinhydron und Natriumsulfit: SCHILOW, FEDOTOW, *Z. El. Ch.* **18**, 937. Absorptionsspektrum in Alkohol: LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1734; HANTZSCH, *B.* **49**, 522. Jodometrische Bestimmung: L., L., *J. pr.* [2] **85**, 319.

Verbindung $C_{36}H_{32}O_{12}S = 3(C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2) + H_2S$. *B.* Aus Chinon und Schwefelwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure (RICHTER, *B.* **43**, 3602). Entsteht anscheinend beim Leiten von Schwefelwasserstoff über eine Chinon-Schmelze (R., *B.* **43**, 3603). — Mikrokrystallinisches, fast schwarzes Pulver. F: ca. 140° (Zers.). Löslich in konz. Ameisensäure, Essigsäure und Aceton. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol unter Zersetzung.

Verbindung von Chinon mit Chlorhydrochinon $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_4O_2 + C_6H_5O_2Cl$ *(S. 617)*. Soll nach SCHMIDLIN (*B.* **44**, 1704) ein Gemisch gewesen sein.

Verbindung von Chinon mit Nitrohydrochinon $C_{12}H_9O_6N = C_6H_4O_2 + C_6H_5O_4N$. *B.* Aus Chinon und Nitrohydrochinon in wasserfreiem Äther (RICHTER, *B.* **46**, 3435). — In der Aufsicht fast schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Krystalle. F: 89—90° (Zers.). Riecht stark nach Chinon. Zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft.

Verbindungen von Chinon mit Orcin $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_4O_2 + C_7H_8O_2$. *B.* Aus Chinon und wasserfreiem Orcin in Äther + Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 365). Dunkelrote Prismen. Erweicht bei 83—84° unter Zersetzung, ist bei 104° völlig geschmolzen. — $C_{13}H_{12}O_4 + H_2O = C_6H_4O_2 + C_7H_8O_2 + H_2O$. *B.* Aus Chinon und dem Monohydrat des Orcins in Äther + Petroläther (S., *J. pr.* [2] **92**, 366). Dunkelrote Krystalle.

Verbindung von Chinon mit 2.3-Dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4O_2 + C_{10}H_8O_2$ *(S. 617)*. *B.* Bildet sich aus Chinon und 2.3-Dioxy-naphthalin in Äther + Petroläther je nach den Bedingungen in hellroten Blättchen oder in dunkelgranatroten Nadeln vom Schmelzpunkt 78—80° (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **83**, 555).

Verbindung von Chinon mit Pyrogallol $C_{42}H_{36}O_{18} = 3C_6H_4O_2 + 4C_6H_6O_3$. *B.* Aus 1 Mol Pyrogallol und 2 Mol Chinon in Äther + Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **83**, 554). — Schwarze Nadeln. F: 78°. Unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

Verbindung von Chinon mit Oxyhydrochinon $C_{42}H_{36}O_{18} = 3C_6H_4O_2 + 4C_6H_6O_3$. *B.* Aus je 1 Mol Chinon und Oxyhydrochinon in Äther + Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **83**, 555). — Grünliche Nadeln. F: 164°.

Verbindung von Chinon mit Phloroglucin $C_{30}H_{24}O_{12} = 3C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O_3$. *B.* Aus 4 Mol Chinon und 1 Mol Phloroglucin in Äther + Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **83**, 555). — Rote Krystalle. F: 103°.

Funktionelle Derivate des Chinons.

Benzochinon-(1.4)-mono-chlorimid, p-Chinon-mono-chlorimid, Chinonchlorimid $C_6H_4ONCl = O:C_6H_4:NCl$ *(S. 619)*. *B.* Durch Einw. von Ammoniak, Natriumhypochlorit und etwas Zinkchlorid auf Chinon in Wasser (TARUGI, LENCI, *C.* **1912** I, 650). — F: 85°.

Verbindung von Chinonchlorimid mit Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_3NCl = C_6H_4ONCl + C_6H_6O_2$. Schwarzgrüne, metallisch glänzende Nadeln; geruchlos; verpufft bei ca. 119° (KNORR, *B.* **43**, 799). — Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Benzol zersetzt.

Benzochinon-(1.4)-diimid, p-Chinondiimid, Chinondiimid $C_6H_6N_2 = HN:C_6H_4:NH$ *(S. 620)*. Perchlorat $C_6H_6N_2 + 2HClO_4$(?). Weißes Krystallpulver. Explodiert beim Erhitzen. Wird durch Wasser unter Verfärbung (blaugrün, violett und braun) gespalten (K. A. HOFMANN, METZLER, LECHER, *B.* **43**, 180).

Verbindung von Chinondiimid mit p-Nitro-phenol $C_{18}H_{16}O_6N_4 = C_6H_6N_2 + 2C_6H_5O_3N$. *B.* Aus den Komponenten in Äther (KNORR, *B.* **44**, 1505). — Gelbe Krystalle. F: 59°. Löslich in heißem Benzol mit roter Farbe. Empfindlich gegen Feuchtigkeit.

S. 620, Z. 9 v. u. statt „$2\,C_6H_6N_2$ + HBr" lies „$C_6H_6N_2$ + HBr".

Benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid, p-Chinon-bis-chlorimid, „Chinondichlordiimid" $C_6H_4N_2Cl_2 = ClN:C_6H_4:NCl$ *(S. 621)*. Gibt mit Gallamid einen rotvioletten Farbstoff (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 257833; *C.* **1913** I, 1315; *Frdl.* **11**, 261).

Verbindung von Chinondichlordiimid mit Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4N_2Cl_2 + C_6H_6O_2$. Schwarzgrüne Nadeln; verpufft bei 129—130° (KNORR, *B.* **43**, 799). — Wird durch Erwärmen mit Wasser oder Benzol zersetzt.

Benzochinon-(1.4)-monoxim, p-Chinon-monoxim, Chinonoxim bezw. **4-Nitrosophenol, p-Nitroso-phenol** $C_6H_5O_2N = O:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot NO$ *(S. 622)*. Zur Konstitution vgl. PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 812. — Absorptionsspektrum in alkalisch-alkoholischer Lösung: GIBBS, PRATT, *C.* **1913** I, 2029. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 339; *A. ch.* [8] **25**, 352. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz in Äther p-Amino-phenol (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89). Gibt mit überschüssigem Brom in alkoh. Lösung 2.4.6-Tribrom-phenol (Hauptprodukt), 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol und 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol; in wäßr. Lösung bildet sich außerdem anscheinend 2.6-Dibrom-chinon (VAN ERP, *R.* **30**, 290, 296). Kondensation mit Carbazol und dessen Derivaten zu Farbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 218371, 221215, 222640, 224590, 224591, 224951, 230119, 235836, 238857; *C.* **1910** I, 783, 1662; **1910** II, 258, 699, 704; **1911** I, 360; **1911** II, 241, 1289; *Frdl.* **10**, 301, 304, 302, 303, 257, 256, 259, 306; Höchster Farbw., D. R. P. 246714; *C.* **1912** I, 1874; *Frdl.* **10**, 262. — Farbreaktionen mit Eiweiß und dessen Abbauprodukten: SUIDA, *H.* **85**, 318. Chinonoxim färbt Wolle an (S., *H.* **85**, 320). Beschleunigt die Vulkanisation von Kautschuk (PEACHEY, *C.* **1917** II, 840; **1918** I, 1214).

Benzochinon-(1.4)-imid-oxim, p-Chinon-imid-oxim bezw. **p-Nitroso-anilin** $C_6H_6ON_2 = HN:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NO$ *(S. 625)*. F: 168—169°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (JAEGER, VAN KREGTEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20**, 704; *C.* **1912** I, 1302). Thermische Analyse des Systems mit p-Nitranilin: Eutektikum bei 120° und ca. 40 Mol-% Nitrosoanilin (J., VAN K.). — Lagert bei —75° ohne Farbänderung ca. 6 Mol HCl an (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Liefert mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung die Verbindung $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2242) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 73)[1].

Benzochinon-(1.4)-methylimid-oxim, p-Chinon-methylimid-oxim bezw. **p-Nitroso-N-methyl-anilin** $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$ *(S. 626)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Bromwasserstoffsäure auf Methylphenylnitrosamin bei —5° (O. FISCHER, *B.* **45**, 1100). — F: 118° (F.). — Das Hydrochlorid kondensiert sich in essigsaurer Lösung mit asymm. Methylphenylhydrazin zur Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2242a) (F., *J. pr.* [2] **92**, 66). — $C_7H_8ON_2 + HBr + AuBr_3$. Tiefschwarze Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 376).

[1]) Vgl. hierzu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BAMBERGER, *A.* **420**, 137; ANGELI, JOLLES, *B.* **62**, 2100.

Benzochinon-(1.4)-äthylimid-oxim, p-Chinon-äthylimid-oxim bezw. **p-Nitroso-N-äthyl-anilin** $C_8H_{10}ON_2 = C_2H_5 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$ *(S. 626)*. F: 74,1° (JAEGER, VAN KREGTEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20**, 706; *C.* **1912** I, 1302). Thermische Analyse des Systems mit N-Äthyl-4-nitro-anilin: Eutektikum bei 54° und ca. 70 Mol-% Nitrosoäthylanilin (J., VAN K.). Reagiert mit Salzen von Phenylhydrazin und asymm. Methylphenylhydrazin wie p-Nitroso-anilin *(Hptw. Bd. VII, S. 626)* (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 63).

Benzochinon-(1.4)-propylimid-oxim, p-Chinon-propylimid-oxim bezw. **p-Nitroso-N-propyl-anilin** $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$ *(S. 627)*. Dichroitische (grün und braungelb) Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 59°; E: 56,3—56,5° (JAEGER, VAN KREGTEN, *Akad. Amsterdam Versl.* **20**, 710; *C.* **1912** I, 1302). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 45—50°. Thermische Analyse des Systems mit N-Propyl-4-nitro-anilin: Eutektikum bei 40,5° und ca. 80 Mol-% Nitrosopropylanilin.

Benzochinon-(1.4)-butylimid-oxim, p-Chinon-butylimid-oxim bezw. **p-Nitroso-N-butyl-anilin** $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Vermischen einer äther. Lösung von Butylphenylnitrosamin mit butylalkoholischer Salzsäure; es wird in wäßr. Lösung mit Ammoniak zerlegt (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **111**, 1030). — Blaue Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—59°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Konzentrierte Lösungen sind grün, verdünnte Lösungen gelb. — Verhält sich bei der Reduktion sowie gegen HNO_2 und gegen Natronlauge wie p-Chinon-methylimid-oxim *(Hptw. Bd. VII, S. 626)*. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird durch Spuren Chlorwasserstoff schwarzrot gefärbt.

Benzochinon-(1.4)-acetimid-oxim, p-Chinon-acetimid-oxim bezw. **p-Nitroso-acetanilid** $C_8H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$.

Dimeres Benzochinon-(1.4)-acetimid-oxim bezw. dimeres p-Nitroso-acetanilid $C_{16}H_{16}O_4N_4 = (C_8H_8O_2N_2)_2$ *(S. 627)* konnte von BAMBERGER (*B.* **43**, 1846) nicht erhalten werden.

Benzochinon-(1.4)-carboxymethylimid-oxim, p-Chinon-carboxymethylimid-oxim bezw. **N-[p-Nitroso-phenyl]-glycin** $C_8H_8O_3N_2 = HO \cdot N:C_6H_4:N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von N-Phenyl-glycin mit einer salzsauren Lösung von Natriumnitrit oder Nitrosylchlorid; das entstehende Hydrochlorid wird durch Wasser zerlegt (HOUBEN, *B.* **46**, 3988, 3990; J. D. RIEDEL, D. R. P. 268208; *C.* **1914** I, 203; *Frdl.* **11**, 287). — Braunes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Explosion, ohne zu schmelzen. — Kondensiert sich mit α-Naphthol, 4-Nitro-benzylcyanid, Gallussäure und Aminen zu Farbstoffen. — Ammoniumsalz. Dunkelgrüne Krystalle. — Hydrochlorid $C_8H_8O_3N_2 + HCl$. Gelbes Pulver.

Benzochinon-(1.4)-dioxim, p-Chinon-dioxim $C_6H_6O_2N_2 = HO \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$.

„p-Dinitroso-benzol" $C_6H_4O_2N_2 = \overline{O \cdot N:C_6H_4:N \cdot O}$ (?) *(S. 628)*. Wird durch Hydrazinhydrat in siedender alkoholischer Lösung zu p-Phenylendiamin reduziert (FORSTER, BARKER, *Soc.* **103**, 1922).

p-Chinon-azin $C_{12}H_8O_2N_2 = O:C_6H_4:N \cdot N:C_6H_4:O$ *(S. 628)*. Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1496.

Benzochinon-(1.4)-monosemicarbazon, p-Chinon-monosemicarbazon bezw. **p-Oxy-benzolazoformamid** $C_7H_7O_2N_3 = O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 629)*. Gelbe Nadeln (durch Versetzen einer kalten Aceton-Lösung mit Petroläther oder CS_2 oder bei der raschen Krystallisation aus heißem Wasser) oder rote Nadeln (durch Versetzen einer heißen Aceton-Lösung mit heißem Benzol oder bei langsamem Abkühlen einer wäßr. Lösung); die beiden Krystallarten schmelzen unter Zersetzung bei 165—166° (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1414). Absorptionsspektrum in neutraler und Natriumäthylat enthaltender alkoholischer Lösung: H., H., *Soc.* **103**, 1407. — Liefert beim Kochen mit Silberoxyd und Äthyljodid p-Äthoxy-benzolazoformamid (Syst. No. 2112). Gibt mit Natriumäthylat und Acetylchlorid in Alkohol p-Acetoxy-benzolazoformamid (Syst. No. 2112). — $NaC_7H_6O_2N_3$. Rote Krystalle (aus Aceton + Petroläther). Löslich in Alkohol, Wasser und Aceton.

Benzochinon-(1.4)-diazid $C_6H_4ON_2 = O:C_6H_4:N_2$ s. p-Diazo-phenol, Syst. No. 2199.

Benzochinon-(1.4)-formylimid-diazid $C_7H_5ON_3 = N_2:C_6H_4:N \cdot COH$ s. 4-Diazo-formanilid, Syst. No. 2203.

Benzochinon-(1.4)-acetimid-diazid $C_8H_7ON_3 = N_2:C_6H_4:N \cdot CO \cdot CH_3$ s. 4-Diazo-acetanilid, Syst. No. 2203.

Substitutionsprodukte des Chinons.

2-Chlor-benzochinon-(1.4), Chlorchinon $C_6H_3O_2Cl = O:C_6H_3Cl:O$ *(S. 630)*. *B.* Neben Chinhydron beim Einleiten von $^1/_2$ Mol Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chinon in Tetrachlorkohlenstoff (MICHAEL, COBB, *J. pr.* [2] **82**, 304; vgl. STÄDELER, *A.* **69**, 308). — Hellgelbe Krystalle (SCHMIDLIN, *B.* **44**, 1705; SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 360; PFEIFFER, *A.* **412**, 291). F: 56° (M., C.), 57° (SIE.; PF.). — Gibt mit Hydrochinon in Wasser unter anderem Chinon, das sich als Chinhydron abscheidet (SCHMIDLIN, *B.* **44**, 1703). Gibt mit 1 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther in der Kälte die Verbindung $OC{<}{CCl:CH \atop CH:CH}{>}C{<}{C(C_6H_5)_2\cdot CO \atop O\text{———}}$ (Syst. No. 2486) (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 260), mit 1 Mol Diphenylketen-Chinolin bei 120° 2-Chlor-p-chinon-bis-diphenylmethid (Ergw. Bd. V, S. 388) (ST., B., *A.* **380**, 276). Liefert mit KCN in 85%igem Methanol eine braune, grün fluorescierende Lösung (RICHTER, *B.* **44**, 3472). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in kaltem verdünntem Alkohol 3-Chlor-4-oxy-benzolazoformamid (s. u.) (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1416).

S. 631, Z. 11 v. o. statt „Benzylphenylhydrazin" lies „Benzoylphenylhydrazin".

Verbindung von Chlorchinon mit Hexamethylbenzol $C_{18}H_{21}O_2Cl = C_6H_3O_2Cl + C_{12}H_{18}$. *B.* Aus 1 Mol Chlorchinon und 4 Mol Hexamethylbenzol in Eisessig (PFEIFFER, *A.* **412**, 291). — Orangefarbene Nadeln. F: 99—103°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

Verbindung von Chlorchinon mit Hydrochinon $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_3O_2Cl + C_6H_6O_2$ *(S. 631)*. Ist nach SCHMIDLIN (*B.* **44**, 1704) ein Gemisch. — Verbindung von Chlorchinon mit Hydrochinon $C_{30}H_{24}O_{10}Cl_2 = 2C_6H_3O_2Cl + 3C_6H_6O_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chlorchinon und Hydrochinon in Äther + Petroläther (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 360). Bronzefarbene Krystalle. F: 123—124°.

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 2-Chlor-chinon-oxim-(4) bezw. **2-Chlor-4-nitroso-phenol** $C_6H_4O_2NCl = O:C_6H_3Cl:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO$ *(S. 631)*. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-nitroso-N-methyl-anilin (s. u.) mit 5%iger Natronlauge (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1097). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 148° (Zers.).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-methylimid-(4)-oxim-(1), 2-Chlor-chinon-methylimid-(4)-oxim-(1) bezw. **3-Chlor-4-nitroso-N-methyl-anilin** $C_7H_7ON_2Cl = CH_3\cdot N:C_6H_3Cl:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO$. *B.* Durch Umlagerung von N-Nitroso-N-methyl-3-chlor-anilin mit konz. Salzsäure bei 0° (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1098). — Dunkelgrüne Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 134—136°. Das Hydrochlorid ist rötlichgelb.

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4), 2-Chlor-chinon-methylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **2-Chlor-4-nitroso-N-methyl-anilin** $C_7H_7ON_2Cl = CH_3\cdot N:C_6H_3Cl:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO$. *B.* Entsteht neben N-Methyl-2-chlor-anilin und einer Nitroverbindung(?), wenn man o-Chlor-anilin mit Dimethylsulfat methyliert, das Reaktionsprodukt in verd. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ nitrosiert und das ölige Nitrosamin durch Behandeln mit konz. Salzsäure bei 0° umlagert (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1096). — Grüne Prismen (aus Ligroin). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Bildet mit Mineralsäuren gelbe Salze. Gibt beim Erhitzen mit 5%iger Natronlauge 2-Chlor-4-nitroso-phenol (s. o.).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(4) bezw. **3-Chlor-4-oxy-benzolazoformamid** $C_7H_6O_2N_3Cl = O:C_6H_3Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Chlor-benzochinon-(1.4) und Semicarbazidhydrochlorid in kaltem verdünntem Alkohol (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1416). — Tiefgelbe Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 185° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. Absorptionsspektrum in Alkohol und einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung: H., H., *Soc.* **103**, 1410. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-Chlor-phenol. — $NaC_7H_5O_2N_3Cl$. Dunkelrote Krystalle.

2.5-Dichlor-benzochinon-(1.4), 2.5-Dichlor-chinon $C_6H_2O_2Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2:O$ *(S. 632)*. *B.* Durch Einw. von Jodchlorid auf Chinon in Tetrachlorkohlenstoff bei mäßiger Wärme (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1484). — F: 161° (J., B.), 158—161° (PFEIFFER, *A.* **412**, 292). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber, in o-Kresol-methyläther mit orangeroter, in Dimethylanilin mit tiefblauer Farbe (PFEIFFER, BÖTTLER, *B.* **51**, 1828; PF., Priv.-Mitt.). Gibt mit 1 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther die Verbindung $OC{<}{CCl:CH \atop CH:CCl}{>}C{<}{C(C_6H_5)_2\cdot CO \atop O\text{———}}$ (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 261). Liefert mit KCN in 85%igem Methanol eine rubinrote, rot fluorescierende Lösung (RICHTER, *B.* **44**, 3472).

S. 633, Z. 8 v. o. nach „3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon" schalte ein „(Syst. No. 1874)". Z. 9 v. o. streiche „(Syst. No. 1874)".

Verbindung von 2.5-Dichlor-chinon mit Durol $C_{26}H_{30}O_2Cl_2 = C_6H_2O_2Cl_2 + 2C_{10}H_{14}$. *B.* Aus 1 Mol Dichlorchinon und 2 Mol Durol in Eisessig (PFEIFFER, *A.* **412**, 292). — Orangegelbe Tafeln. F: 82—86°. Nicht lange haltbar.

Verbindung von 2.5-Dichlor-chinon mit Hexamethylbenzol $C_{18}H_{20}O_2Cl_2 = C_6H_2O_2Cl_2 + C_{12}H_{18}$. *B.* Aus 2 Mol Dichlorchinon und 3 Mol Hexamethylbenzol in Eisessig (PFEIFFER, *A.* **412**, 293). — Hellrote Nadeln. F: 132—136°. Im Exsiccator einige Tage haltbar.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4), 2.6-Dichlor-chinon $C_6H_2O_2Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2:O$ *(S. 633)*. Liefert mit Hydrochinon in Äther + Petroläther Chinhydron und die Verbindung von 2.6-Dichlor-chinon mit 2.6-Dichlor-hydrochinon (s. u.) (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 361). Gibt mit 1 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther die Verbindung

$$OC<\begin{matrix}CCl:CH\\CCl:CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\cdot CO\\O\text{———}\end{matrix}$$

(STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 261). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in kaltem verdünntem Alkohol 3.5-Dichlor-4-oxy-benzolazoformamid (s. u.) (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1417). Gibt mit Sulfanilsäure in Wasser (besser in Gegenwart von Natriumacetat) 3-Chlor-2.5-bis-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4) und 2.6-Dichlor-hydrochinon; in wäßr. Alkohol bildet sich außerdem 3.5-Dichlor-2-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4) (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 136).

Verbindung von 2.6-Dichlor-chinon mit 2.6-Dichlor-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Cl_4 = C_6H_2O_2Cl_2 + C_6H_4O_2Cl_2$ *(S. 634)*. *B.* Aus 2.6-Dichlor-chinon und Hydrochinon in Äther + Petroläther, neben Chinhydron (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 362).

2.6-Dichlor-chinon-oxim-(1) bezw. **3.5-Dichlor-4-nitroso-phenol** $C_6H_3O_2NCl_2 = O:C_6H_2Cl_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO$ von WILLSTÄTTER, SCHUDEL, (*B.* **51**, 786) wurde von HODGSON, WIGNALL (*Soc.* **1927**, 2216) als 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol (Ergw. Bd. VI, S. 122) erkannt.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(4) bezw. **3.5-Dichlor-4-oxy-benzol-azoformamid** $C_7H_5O_2N_3Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-chinon und Semicarbazidhydrochlorid in kaltem verdünntem Alkohol (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1417). — Bei Verwendung von 1,5 Mol Semicarbazidhydrochlorid auf 1 Mol Dichlorchinon entstehen gelbe und rote Nadeln; mit mehr Semicarbazidhydrochlorid bildet sich nur die rote Form, die beim Umkrystallisieren in die gelbe übergeht. Beide Krystallarten schmelzen bei 218° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: H., H., *Soc.* **103**, 1410.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-acetimid-(4)-diazid-(1) $C_8H_5ON_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_2Cl_2:N_2$ s. 3.5-Dichlor-4-diazo-acetanilid, Syst. No. 2203.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-acetimid-(1)-diazid-(4) $C_8H_5ON_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_2Cl_2:N_2$ s. 2.6-Dichlor-4-diazo-acetanilid, Syst. No. 2203.

2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4), Trichlorchinon $C_6HO_2Cl_3 = O:C_6HCl_3:O$ *(S. 634)*. Die Lösung in Petroläther liefert mit Hydrochinon in Äther Chinhydron (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 362). Gibt mit KCN in 85%igem Methanol eine rote, ziegelrot fluorescierende Lösung (RICHTER, *B.* **44**, 3472).

S. 635, Z. 6 v. u. statt „in alkoholisch-essigsaurer Lösung" lies „in Alkohol-Essigester".

2.3.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.4), Tetrachlorchinon, Chloranil $C_6O_2Cl_4 = O:C_6Cl_4:O$ *(S. 636)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Elektrolyse einer Lösung von Benzol in einem Gemisch von wäßr. Salzsäure und Eisessig (FICHTER, GLANTZSTEIN, *B.* **49**, 2476). In theoretischer Ausbeute beim Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 2.4.6-Trijod-phenol in Eisessig (KING, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 225). Neben „Trichlorphenolchlor" (S. 96) bei längerer Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung der Sulfurierungsprodukte von Anisol oder Phenetol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2030). Bei der Einw. von Königswasser auf Phenol (KEMPF, MOEHRKE, D. R. P. 256034; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 193; *B.* **47**, 2620), 2.4.6-Trichlor-phenol, 2- und 4-Nitro-phenol (K., M.; DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1819), Kresole, p-Oxy-benzoesäure, Anilin, m-Phenylendiamin, 4-Amino-phenol, Phenylhydrazin, Azobenzol und analoge Verbindungen (D., CH.). — *Darst.* Eine Lösung von 10 g Phenol in 225 cm³ rauchender Salzsäure wird mit Chlor gesättigt und mit 75 cm³ konz. Salpetersäure 20 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt; Ausbeute 8,9 g (K., M.). 15 g Hydrochinon oder p-Phenylendiamin werden mit 100 cm³ Königswasser vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt; Ausbeute 10 g (DATTA, *Am. Soc.* **36**, 1013; D., CH.). Reinigung durch Sublimieren: D.; durch Sublimieren unter vermindertem Druck: K., M. — Absorptionsspektrum in Eisessig: BRILL, *C.* **1917** I, 168; Absorptionsspektrum in Chloroform und

Absorptionsspektrum der Gemische mit Hexamethylbenzol in Chloroform: LIFSCHITZ, *B.* **49**, 2051. Elektrische Doppelbrechung einer Lösung in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 161.

Liefert in alkoh. Lösung am Sonnenlicht Tetrachlorhydrochinon (KLINGER, *A.* **382**, 221). Wird durch Natriumjodid bezw. Kaliumjodid in kaltem Aceton zu Tetrachlorhydrochinonnatrium bezw. -kalium (als additionelle Verbindung mit Chloranil isoliert) reduziert (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 714). Gibt mit Methylphenylsulfid und Diphenylsulfid tiefrote Lösungen (PUMMERER, *B.* **43**, 1402 Anm. 2). Die Lösung in Benzol liefert mit Hydrochinon in Äther Chinhydron und Tetrachlorhydrochinon (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 362). Chloranil reagiert in 85%igem Methanol mit KCN unter Bildung von 3.6-Dioxy-2.5-dicyan-chinon(?) (Syst. No. 1489) (RICHTER, *B.* **44**, 3472). Gibt mit 2 Mol Benzidin in Toluol eine Verbindung $C_{30}H_{22}O_2N_4Cl_2$(?) (BRASS, *B.* **46**, 2904). Liefert beim Erwärmen mit 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol bezw. 2-Amino-5-diäthylamino-thiophenol, Natriumacetat und Eisessig einen violettblauen bezw. blauen Küpenfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 270885; *C.* **1914** I, 1042; *Frdl.* **11**, 259). Beim Erhitzen mit 2.6-Diamino-anthrachinon und Nitrobenzol auf 100—150° entsteht ein gelbbrauner Küpenfarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 269801; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 634). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol eine in hellbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 229—230° (KING, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 226). Färbt Wolle unter Entwicklung von HCl dunkelrotbraun (SCHARWIN, *Z. ang. Ch.* **26**, 254).

Verbindung von Chloranil mit Durol $C_{26}H_{28}O_2Cl_4 = C_6O_2Cl_4 + 2C_{10}H_{14}$. *B.* Aus Chloranil und 4 Mol Durol in Eisessig (PFEIFFER, *A.* **404**, 17). — Rote Täfelchen. Zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 80° oder bei Einw. von Äther oder Eisessig schnell in die Komponenten.

Verbindung von Chloranil mit Hexamethylbenzol $C_{18}H_{18}O_2Cl_4 = C_6O_2Cl_4 + C_{12}H_{18}$. *B.* Aus je 1 Mol Chloranil und Hexamethylbenzol in Eisessig (PFEIFFER, *A.* **412**, 293). — Violettbraune Nadeln. F: 198—202° (PF.). Längere Zeit haltbar (PF.). Absorptionsspektrum in Chloroform: LIFSCHITZ, *B.* **49**, 2052.

Verbindung von Chloranil mit Tetrachlorhydrochinon-natrium $C_6O_2Cl_4 + Na_2C_6O_2Cl_4$. *B.* Aus Chloranil und Natriumjodid in kaltem Aceton (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 715; vgl. JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 304). Blaugrün. Verdünnte Schwefelsäure spaltet in Chloranil und Tetrachlorhydrochinon. — Verbindung von Chloranil mit Tetrachlorhydrochinon-kalium $C_6O_2Cl_4 + K_2C_6O_2Cl_4$. *B.* Aus Chloranil und Kaliumjodid in kaltem Aceton (T., H., *Am. Soc.* **34**, 714; vgl. J., B.). Grasgrüne Nadeln. Leicht löslich in Äthylacetat, Benzol und Toluol. Beim Erhitzen entsteht ein gelbes Sublimat (Chloranil?). Mit Wasser entsteht eine weiße amorphe Verbindung $C_{12}HO_4Cl_7$ (Tetrachlorhydrochinonäther des Trichloroxychinons?).

Verbindung von Chloranil mit *a.a'*-Diäthoxy-dinaphthostilben $C_{58}H_{48}O_6Cl_4 = C_6O_2Cl_4 + 2C_{26}H_{24}O_2$. *B.* Aus je 1 Mol Chloranil und *a.a'*-Diäthoxy-dinaphthostilben in Benzol, wobei sich bisweilen noch eine chlorreichere Verbindung abscheidet (PFEIFFER, *A.* **404**, 19). — Schwarze Krystalle. Gibt mit kaltem Benzol eine blau fluorescierende Lösung; die Lösung in heißem Benzol ist grün.

2 - Brom - benzochinon - (1.4) - chlorimid - (4), 2 - Brom - chinon - chlorimid - (4) $C_6H_3ONClBr = O:C_6H_3Br:NCl$. *B.* Eine Lösung von 2-Brom-4-amino-phenolhydrochlorid in sehr verd. Salzsäure läßt man bei 0° in eine salzsäurehaltige Natriumhypochlorit-Lösung eintropfen (RAIFORD, *Am.* **46**, 420). — Gelbe, charakteristisch riechende Krystalle (aus Petroläther). Erweicht und zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen über 60°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

2 - Brom - benzochinon - (1.4) - methylimid - (1) - oxim - (4), 2-Brom-chinon-methylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **2-Brom-4-nitroso-N-methyl-anilin** $C_7H_7ON_2Br = CH_3 \cdot N:C_6H_3Br:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot NO$. *B.* Man methyliert o-Brom-anilin mit Dimethylsulfat, nitrosiert das Reaktionsprodukt in verd. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ und lagert das ölige Nitrosamin mit konz. Salzsäure bei 0° um (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1097). — Blaugrüne Prismen (aus Benzol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

6 - Chlor - 2 - brom - benzochinon - (1.4) - chlorimid - (4), 6-Chlor-2-brom-chinon-chlorimid-(4) $C_6H_2ONCl_2Br = O:C_6H_2ClBr:NCl$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-4-amino-phenolhydrochlorid durch Einw. von salzsaurer Natriumhypochlorit-Lösung bei 0° (RAIFORD, *Am.* **46**, 422). — Gelbe, charakteristisch riechende Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88°; zersetzt sich plötzlich bei 175°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin. — Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren.

3.5.6 - Trichlor - 2 - brom - benzochinon - (1.4), Trichlorbromchinon $C_6O_2Cl_3Br$ = $O:C_6Cl_3Br:O$ *(S. 640)*. *B.* Durch Erwärmen von 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-brom-cyclohexen-(1)-on-(3) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (McCombie, Ward, *Soc.* **103**, 2005). — Hellgelbe Blättchen (aus Methanol). F: 292°.

2.6 - Dibrom - benzochinon - (1.4), 2.6 - Dibrom - chinon $C_6H_2O_2Br_2$ = $O:C_6H_2Br_2:O$ *(S. 640)*. *B.* Bei der Einw. von Kaliumchlorat und Bromwasserstoffsäure oder von Bleidioxyd in Benzol auf 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl (Moir, *C.* **1913** II, 1666). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 130° (M.), 130,3° (van Erp, *R.* **30**, 286). Leicht löslich in Chloroform und Äthylacetat, ziemlich schwer in kaltem Äther, sehr wenig löslich in Petroläther; 60 cm³ Äthylalkohol lösen in der Siedehitze 5 g, bei Zimmertemperatur 0,9 g Dibromchinon; die Lösungen sind goldgelb (van E.). — Wird durch Schwefeldioxyd (Ling, *Soc.* **61**, 562; van Erp, *R.* **30**, 287) und Zinnchlorür (M.) zu 2.6-Dibrom-hydrochinon reduziert. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit und Ammoniak oder Glykokoll entsteht 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) (Tarugi, Lenci, *C.* **1912** I, 650). Gibt mit Diphenylketen in Äther + Petroläther die Verbindung $OC{<}^{CBr:CH}_{CBr:CH}{>}C{<}^{C(C_6H_5)_2\cdot CO}_{O\text{———}|}$ (Staudinger, Bereza, *A.* **380**, 262). Liefert mit Anilin in Alkohol ein Brom-dianilinochinon (Syst. No. 1874) (van E.).

Verbindung von 2.6-Dibrom-chinon mit 2.6-Dibrom-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Br_4$ = $C_6H_2O_2Br_2 + C_6H_4O_2Br_2$. Rotviolett; das Natriumsalz ist blau (Moir, *C.* **1913** II, 1667).

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) $C_6H_2ONClBr_2$ = $O:C_6H_2Br_2:NCl$ *(S. 640)*. *B.* Durch Einw. von Ammoniak (oder Glykokoll) und Natriumhypochlorit auf 2.6-Dibrom-chinon (Tarugi, Lenci, *C.* **1912** I, 650).

S. 641, Z. 1—2 v. o. statt „Naphthochinon-(1.4)-mono-[2.6-dibrom-4-oxy-phenylimid]" *lies* „Naphthochinon-(1.4)-mono-[3.5-dibrom-4-oxy-phenylimid"].

2.6 - Dibrom - benzochinon - (1.4) - oxim - (4), 2.6 - Dibrom - chinon - oxim - (4) bezw. **2.6-Dibrom-4-nitroso-phenol** $C_6H_3O_2NBr_2$ = $O:C_6H_2Br_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot NO$ *(S. 641)*. *B.* Aus Chinonoxim und Brom in Wasser in der Kälte (van Erp, *R.* **30**, 277). Zur Bildung aus 2.6-Dibrom-chinon und Hydroxylaminhydrochlorid vgl. van E., *R.* **30**, 279. — Grünlichgelbe Krystalle (aus Toluol). Zersetzt sich bei 176—178° unter Explosion. Leicht löslich in Äthylacetat, sehr wenig in Benzol und Petroläther. — Gibt bei Einw. von 2,5 Mol Brom in alkoh. Lösung als Hauptprodukt 2.4.6-Tribrom-phenol.

2.3.5.6 - Tetrabrom - benzochinon - (1.4), Tetrabromchinon, Bromanil $C_6O_2Br_4$ = $O:C_6Br_4:O$ *(S. 642)*. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) und konz. Salpetersäure oder bei folgeweiser Einw. von Brom und konz. Salpetersäure auf Phenol (Kempf, Moehrke, *B.* **47**, 2622). Zur Darstellung aus Hydrochinon bei der Einw. von Brom und Salpetersäure vgl. Torrey, Hunter, *Am. Soc.* **34**, 706; Jackson, Bolton, *Am. Soc.* **36**, 305. — Gibt mit Natriumjodid und Aceton in der Kälte die Verbindung $C_6O_2Br_4 + Na_2C_6O_2Br_4$(?) (s. u.) (Torrey, Hunter, *Am. Soc.* **34**, 706). Mit Kaliumjodid in siedendem Alkohol bilden sich Dibromdijodchinon, Tetrajodchinon und Bromtrijodchinon (T., H.; vgl. J., B.).

Verbindung von Bromanil mit Durol $C_{16}H_{14}O_2Br_4$ = $C_6O_2Br_4 + C_{10}H_{14}$. *B.* Aus Bromanil und überschüssigem Durol in Eisessig (Pfeiffer, *A.* **404**, 18). — Rote Nadeln. Zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 80—90° oder bei Einw. von Benzol, Äther oder Eisessig schnell in die Komponenten.

Verbindung von Bromanil mit Hexamethylbenzol $C_{18}H_{18}O_2Br_4$ = $C_6O_2Br_4 + C_{12}H_{18}$. *B.* Aus je 1 Mol Bromanil und Hexamethylbenzol in Eisessig (Pfeiffer, *A.* **412**, 293). — Violettbraune Nadeln. F: 198—203°.

Verbindung von Bromanil mit Tetrabromhydrochinon-natrium $C_6O_2Br_4 + Na_2C_6O_2Br_4$(?). *B.* Aus Bromanil und Natriumjodid in kaltem Aceton (Torrey, Hunter, *Am. Soc.* **34**, 715; vgl. Jackson, Bolton, *Am. Soc.* **36**, 304). — Bläulichgrüne Nadeln mit $^1/_2$ Mol Aceton. Zersetzt sich bei ca. 80°.

Verbindung von Bromanil mit α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilben $C_{58}H_{48}O_6Br_4$ = $C_6O_2Br_4 + 2C_{26}H_{24}O_2$. *B.* Aus gleichen Mengen von Bromanil und α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilben in Benzol (Pfeiffer, *A.* **404**, 20). — Schwarze Krystalle. Die Lösungen in Benzol und heißem Eisessig sind grün.

3.5.6-Trichlor-2-jod-benzochinon-(1.4), Trichlorjodchinon $C_6O_2Cl_3I$ = $O:C_6Cl_3I:O$. *B.* Man erhitzt 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-jod-cyclohexen-(1)-on-(3) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (McCombie, Ward, *Soc.* **103**, 2003). — Tief rotgelber Niederschlag (aus Schwefelsäure). F: ca. 280°; sublimiert bei ca. 150°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Methanol. Ist in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

2.6-Dijod-benzochinon-(1.4), 2.6-Dijod-chinon $C_6H_2O_2I_2$ = $O:C_6H_2I_2:O$ *(S. 643)*. *B.* Neben 4-Jod-acetanilid bei der Einw. von 2 Atomen Jod und 1 Mol Natriumpersulfat auf 2 Mol Acetanilid in Essigsäure (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 271).

x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon-(1.4), x.x-Dibrom-x.x-dijod-chinon $C_6O_2Br_2I_2$ = $O:C_6Br_2I_2:O$ *(S. 644)*. *B.* Neben Tetrajodchinon und Bromtrijodchinon aus Bromanil und Kaliumjodid in siedendem Alkohol (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 707; vgl. JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 305). — Rotbraune Platten oder Prismen (aus Essigester). F: 258—259° (T., H.). — Durch Reduktion mit SO_2 in Aceton entsteht eine farblose Substanz vom Schmelzpunkt 243—244° (T., H.). Wird durch Alkalien zersetzt (T., H.). Geht beim Erwärmen mit Kaliumjodid und Alkohol in Tetrajodchinon über (J., B.). Gibt mit 2 Mol Kaliumphenolat auf dem Wasserbad ein Bromjoddiphenoxychinon (Syst. No. 798) und Spuren von Tetraphenoxychinon (Syst. No. 846) (T., H., *Am. Soc.* **34**, 709). Liefert beim Kochen mit viel Anilin und Toluol 2.5-Dianilino-p-chinon neben einer bromhaltigen Verbindung [3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon(?)] (T., H.).

6-Brom-2.3.5-trijod-benzochinon-(1.4), Bromtrijodchinon $C_6O_2BrI_3$ = $O:C_6BrI_3:O$. *B.* Neben Dibromdijodchinon und Tetrajodchinon aus Tetrabromchinon und Kaliumjodid in siedendem Alkohol (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 708). — Braune, prismatische Krystalle. F: 253—254°. — Gibt mit Natriumphenolat Bromjoddiphenoxychinon.

2.3.5.6-Tetrajod-benzochinon-(1.4), Tetrajodchinon, Jodanil $C_6O_2I_4$ = $O:C_6I_4:O$. *B.* Bei längerer Einw. von Kaliumjodid oder Natriumjodid in siedendem Alkohol auf Bromanil oder Dibromdijodchinon (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 708; JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 305). — Schokoladenfarbene Nadeln (aus Essigester). F: 282—284° (Zers.) (T., H.), 265° (Zers.) (J., B., *Am. Soc.* **36**, 306; *B.* **45**, 871). Schwer löslich in Benzol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in heißem Essigester, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (T., H.). Löslichkeit in feuchtem Benzol: J., B., *Am. Soc.* **36**, 307. — Wird durch siedende Salpetersäure (D: 1,50) zu Dijodmaleinsäure oxydiert (CLARKE, B., *Am. Soc.* **36**, 1902). Gibt bei der Reduktion mit SO_2 Oktajodchinhydron (s. u.) (J., B., *Am. Soc.* **36**, 305; *B.* **45**, 872). Gibt mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge je nach Versuchsbedingungen Dijod-oxy-äthoxy-chinon, Dijoddiäthoxychinon oder den Hemiäther der Jodanilsäure $HO\cdot C_6O_2I_2\cdot O\cdot C_6O_2I_2\cdot OH$ (J., B., *Am. Soc.* **36**, 556). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriummethylat-Lösung und Natronlauge bildet sich Jodanilsäure (Syst. No. 798) (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 712). Mit 2 Mol Natriumphenolat und heißem Wasser entsteht Dijoddiphenoxychinon (T., H., *Am. Soc.* **34**, 710). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht Dijoddiaminochinon (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1479). Jodanil vereinigt sich mit Tetrajodhydrochinon zu Oktajodchinhydron (s. u.) (J., B., *B.* **45**, 872). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure Tetrajodhydrochinon-diacetat (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1484). Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in Eisessig Tetrajodhydrochinon (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1483).

Verbindung von Jodanil mit Tetrajodhydrochinon, Oktajodchinhydron $C_{12}H_2O_4I_8$ = $C_6O_2I_4 + C_6H_2O_2I_4$. *B.* Aus Jodanil und Tetrajodhydrochinon in Benzol oder beim Sättigen einer wasserhaltigen benzolischen Lösung von Jodanil mit SO_2 (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 305; *B.* **45**, 872). — Metallisch glänzende schwarze Krystalle. Zersetzt sich bei 190°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig in der Kälte. Luftbeständig. Wird durch heiße Lösungsmittel und durch Natronlauge zersetzt.

2-Nitro-benzochinon-(1.4)-diazid-(1) $C_6H_3O_3N_3$ = $O:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 3-Nitro-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

2-Nitro-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) $C_6H_3O_3N_3$ = $O:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 2-Nitro-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

2-Nitro-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-diazid-(4) $C_6H_4O_2N_4$ = $HN:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 2-Nitro-4-diazo-anilin, Syst. No. 2203.

2-Nitro-benzochinon-(1.4)-acetimid-(4)-diazid-(1) $C_8H_6O_3N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 3-Nitro-4-diazo-acetanilid, Syst. No. 2203.

2-Nitro-benzochinon-(1.4)-acetimid-(1)-diazid-(4) $C_8H_6O_3N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_3(NO_2):N_2$ s. 2-Nitro-4-diazo-acetanilid, Syst. No. 2203.

2.3.5-Trinitro-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-trimethylimid-(4)(?) $C_9H_{11}O_6N_5$ = $HN:C_6H(NO_2)_3:N(CH_3)_3$(?). *B.* Man läßt ein Gemisch rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 3—4 Stdn. lang bei Zimmertemperatur auf Trimethyl-[4-acetamino-phenyl]-ammoniumnitrat einwirken (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 621). — Goldgelbe Schuppen. Zersetzt sich bei 200—220°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich farblos in Salzsäure. Beim Kochen der sauren Lösung tritt Zersetzung ein.

2.3.5-Trinitro-benzochinon-(1.4)-diazid-(1) $C_6HO_7N_5$ = $O:C_6H(NO_2)_3:N_2$ s. 2.3.6-Trinitro-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

2. Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 3-Methyl-benzochinon-(1.2)*** $C_7H_6O_2 = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} CO \cdot CO \\ CH \cdot CH \end{smallmatrix} \gtrdot CH$. *B.* Durch Oxydation von 3-Methyl-brenzcatechin mit Silberoxyd in trocknem Äther (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2178). — Dunkelrote Prismen und Nadeln (aus Äther + Petroläther). Löslich in Äther mit grüner Farbe. — Geht beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren der äther. Lösung in dimeres 3-Methyl-benzochinon-(1.2) (s. u.) über.

Dimeres 3-Methyl-benzochinon-(1.2) $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Aus 3-Methyl-benzochinon-(1.2) beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren der äther. Lösung (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2178). — Gelbe monokline Prismen und Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 194—195°. Sehr leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Wird beim Auflösen in Alkohol anscheinend zersetzt. Gibt keine Chinonreaktionen.

Monosalpetersäureester des 3-Chlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) $C_7H_6O_5NCl = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CO \\ CH \text{———} CCl \end{smallmatrix} \gtrdot CH$. *B.* Durch Kochen des Salpetersäure-dichlor-methylchinitrols aus 4.6-Dichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 174) mit Tetrachloräthan (ZINCKE, *A.* **417**, 224). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachloräthan). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin. Löslich in heißem Wasser und in Alkalien unter Zersetzung. — Gibt bei längerer Einw. von Zinnchlorürlösung bei Zimmertemperatur 5-Chlor-2.3-dioxy-toluol, bei der Einw. von Zinnchlorürlösung und konz. Salzsäure 5-Chlor-2.3-dioxy-6-amino-toluol; durch Einw. von Zinnchlorürlösung unter Kühlung wurde bei einigen Versuchen außerdem 5-Chlor-6-nitro-2.3-dioxy-toluol erhalten.

3.4-Dichlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 5.6-Dichlor-3-methyl-benzochinon-(1.2) $C_7H_4O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} CO \cdot CO \\ CH \cdot CCl \end{smallmatrix} \gtrdot CCl$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-2.3-dioxy-toluol durch Einw. von verd. Salpetersäure (ZINCKE, *A.* **417**, 217). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzin). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin.

Monosalpetersäureester des 3.4-Dichlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) $C_7H_5O_5NCl_2 = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CO \\ CH \text{———} CCl \end{smallmatrix} \gtrdot CCl$. *B.* Beim Kochen von Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol aus 4.5-Dichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 174) (ZINCKE, *A.* **417**, 232) oder von Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 175) (Z., *A.* **417**, 213) mit Tetrachloräthan. — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 144° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Tetrachloräthan, schwer in Benzol; löslich in heißem Wasser, anscheinend unter geringer Zersetzung. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert mit Zinnchlorür-Lösung 4.5-Dichlor-2.3-dioxy-toluol.

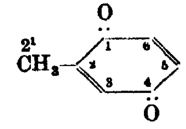
2.4-Dichlor-3-brom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 4.6-Dichlor-5-brom-3-methyl-benzochinon-(1.2) $C_7H_3O_2Cl_2Br = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} CO \text{—} CO \\ CCl \text{—} CBr \end{smallmatrix} \gtrdot CCl$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-5-brom-2.3-dioxy-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) (JANNEY, *A.* **398**, 364). — Rotes Krystallpulver. F: 121—122°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin.

3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 5.6-Dibrom-3-methyl-benzochinon-(1.2) $C_7H_4O_2Br_2 = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} CO \text{—} CO \\ CH \text{—} CBr \end{smallmatrix} \gtrdot CBr$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-2.3-dioxy-toluol durch Einw. von verd. Salpetersäure (ZINCKE, JANNEY, *A.* **398**, 351). — Dunkelrotes krystallinisches Pulver. F: ca. 96—98°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin. — Liefert mit $SnCl_2$ in Eisessig 4.5-Dibrom-2.3-dioxy-toluol.

Monosalpetersäureester des 3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) $C_7H_5O_5NBr_2 = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CO \\ CH \text{———} CBr \end{smallmatrix} \gtrdot CBr$. *B.* Aus dem Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 4.5.6-Tribrom-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 177) beim Kochen mit Tetrachloräthan oder beim Erhitzen auf 130° (ZINCKE, JANNEY, *A.* **398**, 349, 350). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig oder konz. Salpetersäure). Färbt sich bei 160° rot. F: 173° (Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe unter Zersetzung. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 4.5-Dibrom-2.3-dioxy-toluol.

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-benzochinon-(1.4), Toluchinon*** $C_7H_6O_2 = O{:}C_6H_3(CH_3){:}O$ *(S. 645)*. Stellungsbezeichnung in den von

„Toluchinon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol in verd. Schwefelsäure an Bleianoden (FICHTER, STOCKER, *B.* **47**, 2016; F., *Z. El. Ch.* **19**, 782). Bei der Oxydation von o- oder m-Kresol mit $30^0/_0$igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1667). — Gibt in Äther + Petroläther mit 1 Mol Diphenylketen das Lacton



$OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\CH{=\!=}CH\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)_2\cdot CO\\O\text{———}\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2486), mit 3 Mol Diphenylketen 1-Methyl-2.5-bis-diphenylmethylen-cyclohexadien-(3.6) (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 259, 275). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol bei 0° Toluchinon-semicarbazon-(4) (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1417). Gibt mit Methylanilin in verd. Essigsäure oder bei kurzem Kochen in alkoh. Lösung 5(?)-[N-Methyl-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4); bei mehrstündigem Kochen in alkoh. Lösung entsteht ein dunkelgefärbtes Reaktionsprodukt (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 160). Liefert mit p-Amino-phenol-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol Bis-[4-oxy-anilino]-toluchinon (HELLER, *A.* **418**, 267). Gibt mit o-Amino-benzoesäure je nach den Reaktionsbedingungen eine Additionsverbindung oder 5 (?)-[2-Carboxy-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4); reagiert analog mit p-Amino-benzoesäure bezw. deren Äthylester (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 476, 487). Gibt mit Glycinäthylester den Diäthylester des Diglycinotoluchinons (Syst. No. 1874) (E. FISCHER, SCHRADER, *B.* **43**, 528). Bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid entstehen außer 3.4-Dimethyl-chinol (BAMBERGER, BLANGEY, *B.* **36**, 1627) Toluhydrochinon, Xylochinon, phenolartige Produkte und große Mengen einer braunen amorphen Säure (BA., BL., *A.* **384**, 284, 316). Toluchinon wird durch Triphenylmethylmagnesiumchlorid zu Toluchinhydron reduziert (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* **43**, 1302). — In organischen Lösungsmitteln gelöstes Toluchinon färbt Wolle dunkelrotbraun (SCHARWIN, *Z. ang. Ch.* **26**, 254). — Bestimmung durch Titration mit Jodwasserstoff und Thiosulfat: WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 1175.

Verbindung mit Brenzcatechin $C_7H_6O_2 + C_6H_6O_2$. Sehr unbeständige dunkelrote Nadeln. F: 50—51° (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 354). — Verbindung mit Resorcin $C_7H_6O_2 + C_6H_6O_2$. Hellrote Blättchen. Zersetzt sich bei 77—78° (S.). — Verbindung mit Hydrochinon $2C_7H_6O_2 + 3C_6H_6O_2$. Rotbraune metallglänzende Blättchen. F: 133° bis 135° (S.). — Verbindung mit Toluhydrochinon, Toluchinhydron $C_7H_6O_2 + C_7H_8O_2$ *(vgl. S. 646)*. Fast schwarze Nadeln. F: 96—97° (korr.) (S., *J. pr.* [2] **92**, 359).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid, Toluchinon-bis-chlorimid $C_7H_6N_2Cl_2$ = $ClN:C_6H_3(CH_3):NCl$. *B.* Aus 2.5-Diamino-toluol durch Behandeln mit Chlorkalk (ORLOW, Ж. **42**, 941; *C.* **1910** II, 1761). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 74°; zersetzt sich bei 155°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit 3-Amino-4-methyl-diphenylamin 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-phenazin-chlorphenylat-(10).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), Toluchinon-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-oxy-toluol, 4-Nitroso-m-kresol** $C_7H_7O_2N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO$ *(S. 648)*. {*Darst.* analog derjenigen des Toluchinonoxims-(4) .... (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766}; VAN ERP, *R.* **30**, 276). — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom in alkoh. Lösung als Hauptprodukt 2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol (VAN ERP, *R.* **30**, 302).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-äthylimid-(1)-oxim-(4), Toluchinon-äthylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-äthylamino-toluol, 4-Nitroso-N-äthyl-o-toluidin** $C_9H_{12}ON_2 = HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot C_2H_5$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 648)*. Zur Darstellung aus N-Äthyl-o-toluidin vgl. WEILER-TER MEER, D. R. P. 264927; *C.* **1913** II, 1440; *Frdl.* **11**, 165. — Beim Kochen mit Na_2SO_3-Lösung entsteht eine sehr leicht lösliche Aminosulfonsäure. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-butylimid-(1)-oxim-(4), Toluchinon-butylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-butylamino-toluol, 4-Nitroso-N-butyl-o-toluidin** $C_{11}H_{16}ON_2 = HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf Butyl-o-tolyl-nitrosamin in Äther (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 982). — Blaue Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 50°. Löslich in Benzol, Methanol und Aceton, ziemlich löslich in CS_2, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit wäßr. Alkali und Wasserdampf Butylamin und Toluchinon-oxim-(4). — $C_{11}H_{16}ON_2 + HCl$. Schwach grünlichgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 136° unter schwacher Explosion. Leicht löslich in Wasser (mit gelber Farbe) und in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{11}H_{16}ON_2 + CuCl_2$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Methanol).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(4), Toluchinon-semicarbazon-(4) bezw. **4-Oxy-3-methyl-benzolazoformamid** $C_8H_9O_2N_3 = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Toluchinon und Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol bei 0° (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1417). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., H.,

Soc. **103**, 1410. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge o-Kresol. Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in siedendem verdünntem Alkohol Toluchinondisemicarbazon. — $NaC_8H_8O_2N_3$. Dunkelrote Krystalle.

2 - Methyl - benzochinon - (1.4) - disemicarbazon, Toluchinondisemicarbazon $C_9H_{12}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Toluchinon-semicarbazon-(4) und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem verd. Alkohol (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1418). — Orangerot. F: 240° (Zers.).

3 - Chlor - 2 - methyl - benzochinon - (1.4), 3 - Chlor - toluchinon $C_7H_5O_2Cl = O:C_6H_2Cl(CH_3):O$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-3-oxy-6-amino-toluol mit Chromsäuregemisch oder besser mit $FeCl_3$ in schwach salzsaurer Lösung (RAIFORD, *Am.* **46**, 449). — Krystalle (aus Ligroin). F: 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, etwas löslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit wäßr. SO_2-Lösung 6-Chlor-2.5-dioxy-toluol.

3-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), 3 - Chlor - toluchinon - chlorimid-(1) $C_7H_5ONCl_2 = O:C_6H_2Cl(CH_3):NCl$. *B.* Aus 2-Chlor-3-oxy-6-amino-toluol durch Einw. von Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° (RAIFORD, *Am.* **46**, 451). — Gelbe Krystalle. F: 87°.

5 - Chlor - 2 - methyl - benzochinon - (1.4), 5 - Chlor - toluchinon $C_7H_5O_2Cl = O:C_6H_2Cl(CH_3):O$ *(S. 650)*. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-3-oxy-6-amino-toluol mit $FeCl_3$ in sehr verd. Salzsäure (RAIFORD, *Am.* **46**, 445; *Am. Soc.* **36**, 674). — F: 104—105° (R.). — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure 3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-toluol und eine Verbindung, die bei der Oxydation mit Chromsäure (nicht einheitliches ?) x.x-Dichlor-toluchinon vom Schmelzpunkt 85—86° (das Benzoat des Monoxims schmilzt bei 154°) liefert (KEHRMANN, *B.* **48**, 2029).

5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), 5 - Chlor - toluchinon - chlorimid-(1) $C_7H_5ONCl_2 = O:C_6H_2Cl(CH_3):NCl$. *B.* Aus 4-Chlor-3-oxy-6-amino-toluol durch Einw. von Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° (RAIFORD, *Am.* **46**, 444). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure in Alkohol 4-Chlor-3-oxy-6-amino-toluol.

5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), 5 - Chlor - toluchinon - chlorimid-(4) $C_7H_5ONCl_2 = O:C_6H_2Cl(CH_3):NCl$. *B.* Aus 4-Chlor-2-oxy-5-amino-toluol durch Einw. von Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° (RAIFORD, *Am.* **46**, 446). — Bräunliche Krystallwarzen (aus Ligroin). F: 65°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

5 - Chlor - 2 - methyl - benzochinon - (1.4) - oxim - (1), 5-Chlor-toluchinon-oxim-(1) $C_7H_6O_2NCl = O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 650)*. Absorptionsspektrum der beiden Stereoisomeren in Alkohol und ihrer Kaliumsalze in Kaliumäthylat-Lösung: HANTZSCH, *B.* **48**, 1657, 1658. Lichtbrechung der Cäsiumsalze in wäßr. Lösung: H. — Beide Stereoisomeren liefern mit Hydroxylaminhydrochlorid und Na_2CO_3 in siedendem Alkohol 5-Chlor-toluchinon-dioxim (KEHRMANN, *B.* **48**, 2027).

5 - Chlor - 2 - methyl - benzochinon - (1.4) - dioxim, 5 - Chlor - toluchinon - dioxim $C_7H_7O_2N_2Cl = HO\cdot N:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren 5-Chlor-toluchinon-oximen-(1) durch Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Na_2CO_3 in siedendem Alkohol (KEHRMANN, *B.* **48**, 2027). — Hellgelbe Krystallkörner (aus Alkohol und Essigsäure). Zersetzt sich gegen 240°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung „4-Chlor-2.5-dinitroso-toluol" (s. u.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol 4-Chlor-2.5-diamino-toluol. — Natriumsalz. Gelbe prismatische Krystalle.

„4-Chlor-2.5-dinitroso-toluol" $C_7H_5O_2N_2Cl = \overline{O\cdot N:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot O}$(?). *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-toluchinon-dioxim mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (KEHRMANN, *B.* **48**, 2029). — Citronengelbes Pulver. Zersetzt sich gegen 163—165°. Unlöslich in Wasser und in Alkalien. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure 4-Chlor-2.5-dinitro-toluol.

5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-oximacetat, 5 - Chlor - toluchinon - bis-oximacetat $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-toluchinon-dioxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (KEHRMANN, *B.* **48**, 2028). — Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 185°.

6 - Chlor - 2 - methyl - benzochinon - (1.4), 6 - Chlor - toluchinon $C_7H_5O_2Cl = O:C_6H_2Cl(CH_3):O$ *(S. 650)*. *B.* Man chloriert o-Kresol in Eisessig-Lösung und oxydiert das erhaltene 3.5-Dichlor-2-oxy-toluol mit Natriumbichromat in Essigsäure (KEHRMANN, *B.* **48**, 2022). Durch Oxydation von 3-Chlor-2-oxy-5-amino-toluol mit Chromschwefelsäure (K., *B.* **49**, 1212). — Gibt bei Behandlung mit konz. Salzsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Chromsäure 3.6-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) (K., *B.* **48**, 2031).

6-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 6-Chlor-toluchinon-oxim-(4) bezw. **3-Chlor-5-nitroso-2-oxy-toluol, 6-Chlor-4-nitroso-o-kresol** $C_7H_6O_2NCl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot NO$ *(S. 651)*. *B.* Aus 6-Chlor-toluchinon und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem verdünntem Alkohol (Kehrmann, *B.* **48**, 2022). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser und in siedendem Ligroin. Löslich in verd. Alkalien mit grünlichgelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3-Chlor-2-oxy-5-amino-toluol (K., *B.* **48**, 2023; **49**, 1212).

6-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oximacetat-(4), 6-Chlor-toluchinon-oximacetat-(4) $C_9H_8O_3NCl = O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-toluchinon-oxim-(4) mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat (Kehrmann, *B.* **48**, 2023). — Existiert in zwei Formen. Die höherschmelzende Form bildet hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 72°. Die niedrigschmelzende Form wurde nicht rein erhalten. Bernsteingelbe Prismen (aus Ligroin), denen stets Nadeln beigemengt sind. F: 62°.

3.5-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-toluchinon $C_7H_4O_2Cl_2$ = $O:C_6HCl_2(CH_3):O$. Ist identisch mit der im *Hptw. (S. 651)* als x.x-Dichlor-toluchinon beschriebenen Verbindung. — *B.* Das von Claus, Schweitzer (*B.* **19**, 931) als Ausgangsmaterial benutzte eso-Dichlor-m-kresol[1]) war vielleicht 2.4.6-Trichlor-m-kresol (Crowther, McCombie, *Soc.* **103**, 542; vgl. auch v. Walther, Zipper, *J. pr.* [2] **91**, 374). Durch Oxydation von 2.4.6-Trichlor-m-kresol mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder besser mit Kaliumbichromat in Eisessig bei 0° (Raiford, *Am.* **46**, 425), von 2.6-Dichlor-4-brom-m-kresol (OH = 1) (R., Leavell, *Am. Soc.* **36**, 1510) und von 2.6-Dichlor-4-amino-m-kresol (OH = 1) mit Chromschwefelsäure in der Kälte (R., *Am. Soc.* **36**, 676). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 103° (R.). Löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure 4.6-Dichlor-2.5-dioxy-toluol (Southworth, *A.* **168**, 274; Claus, Schweitzer, *B.* **19**, 928; R., *Am.* **46**, 426).

Eine von Kehrmann (*B.* **48**, 2029) als 3.5-Dichlor-toluchinon formulierte Verbindung s. S. 353.

3.5-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), 3.5-Dichlor-toluchinon-chlorimid-(1) $C_7H_4ONCl_3 = O:C_6HCl_2(CH_3):NCl$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf 2.4-Dichlor-3-oxy-6-amino-toluol in salzsaurer Lösung bei 0° (Raiford, *Am. Soc.* **36**, 677). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 87°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin.

3.6-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-toluchinon $C_7H_4O_2Cl_2$ = $O:C_6HCl_2(CH_3):O$. *B.* Man behandelt 6-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) mit rauchender Salzsäure und oxydiert das entstandene 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-toluol mit Natriumbichromat und Essigsäure (Kehrmann, *B.* **48**, 2032). — Goldgelbe alkoholhaltige, an der Luft verwitternde Prismen oder alkoholfreie Blätter (aus Alkohol). Die Prismen schmelzen bei 67°, die Blätter bei 76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas löslich in siedendem Wasser. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. — Gibt bei der Reduktion mit SO_2 in Alkohol 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-toluol.

3.6-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 3.6-Dichlor-toluchinon-oxim-(4) bezw. **3.6-Dichlor-5-nitroso-2-oxy-toluol, 3.6-Dichlor-4-nitroso-o-kresol** $C_7H_5O_2NCl_2 = O:C_6HCl_2(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-toluchinon, Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in Alkohol (Kehrmann, *B.* **48**, 2033). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,1) zu 3.6-Dichlor-5-nitro-2-oxy-toluol oxydiert, durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 3.6-Dichlor-2-oxy-5-amino-toluol reduziert.

3.6-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oximacetat-(4), 3.6-Dichlor-toluchinon-oximacetat-(4) $C_9H_7O_3NCl_2 = O:C_6HCl_2(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3.6-Dichlor-toluchinon-oxim-(4) mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (Kehrmann, *B.* **48**, 2033). — Rhombische Prismen (aus Benzol). Pleochroitisch (hellgelb bis rotbraun). F: 85°.

3.5.6-Trichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6-Trichlor-toluchinon $C_7H_3O_2Cl_3$ = $O:C_6Cl_3(CH_3):O$ *(S. 651)*. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf m-Kresol in Eisessig bei 100° (v. Walther, Zipper, *J. pr.* [2] **91**, 372). Durch Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure auf die Salpetersäuretrichlormethylchinitrole aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol und aus 3.4.6-Trichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 175) (Zincke, *A.* **417**, 209, 219). Aus Thymol bei langer Einw. von Chlor in Gegenwart von Eisen oder Jod in CCl_4 (Crowther, McCombie, *Soc.* **103**, 548). Durch Erwärmen von 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)

---

[1]) 4.6-Dichlor-m-kresol schmilzt nach Priv.-Mitt. der Dr. F. Raschig-G.m.b.H. bei 71,5°.

mit konz. Schwefelsäure auf 100° (Cr., McC.). — Riecht schwach campherartig. F: 238° (Zers.) (Cr., McC.; v. W., Z.), 232° (Z.). Schwer löslich in Äther, leicht in kaltem Benzol (v. W., Z.).

S. 651, Z. 31 v. o. statt „-sulfonsäure-(5)" lies „-sulfonsäure-(4)".

6 - Brom - 2 - methyl - benzochinon - (1.4), 6 - Brom - toluchinon $C_7H_5O_2Br$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):O$ *(S. 652)*. *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-2-oxy-5-amino-toluol mit verd. Chromschwefelsäure (Zincke, Janney, *A.* **398**, 366). — Hellgelbe Prismen (aus Äther), orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94° (Z., J.), 93,5° (Kehrmann, *B.* **48**, 2024).

6-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 6 - Brom - toluchinon - oxim - (4) bezw. 3 - Brom - 5 - nitroso - 2 - oxy - toluol, 6-Brom-4-nitroso-o-kresol $C_7H_6O_2NBr$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus 6-Brom-toluchinon und Hydroxylamin (Kehrmann, *B.* **48**, 2025). — Gelbe Blätter (aus Benzol). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,1) in der Kälte 3-Brom-5-nitro-2-oxy-toluol, mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol. Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure 3-Brom-2-oxy-5-amino-toluol.

6-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oximacetat-(4), 6-Brom-toluchinon-oximacetat-(4) $C_9H_8O_3NBr$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 6-Brom-toluchinon-oxim-(4) (Kehrmann, *B.* **48**, 2025). — Existiert in zwei Formen; die stabile Form schmilzt bei 74°, die nicht einheitlich erhaltene labile Form bei 71°.

6 - Brom - 2 - methyl - benzochinon - (1.4) - semicarbazon - (4), 6-Brom-toluchinon-semicarbazon-(4) bezw. 5-Brom-4-oxy-3-methyl-benzolazoformamid $C_8H_8O_2N_3Br$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Toluchinon-semicarbazon-(4) und Brom in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (Heilbron, Henderson, *Soc.* **103**, 1418). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., H., *Soc.* **103**, 1412. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Löslich in Natronlauge mit tiefroter Farbe.

3 - Chlor - 5 - brom - 2 - methyl - benzochinon - (1.4), 3 - Chlor - 5 - brom - toluchinon $C_7H_4O_2ClBr$ = $O:C_6HClBr(CH_3):O$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-4-brom-3-oxy-6-amino-toluol mit Chromschwefelsäure (Raiford, *Am. Soc.* **36**, 679). — Gelbe Schuppen (aus Ligroin). F: 119°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure 6-Chlor-4-brom-2.5-dioxy-toluol.

3-Chlor-5-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), 3 - Chlor - 5 - brom - toluchinon-chlorimid-(1) $C_7H_4ONCl_2Br$ = $O:C_6HClBr(CH_3):NCl$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-4-brom-3-oxy-6-amino-toluol mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° (Raiford, *Am. Soc.* **36**, 679). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 93—94°. Zersetzt sich oberhalb 176° plötzlich unter Verkohlung.

3.6-Dichlor-5-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-5-brom-toluchinon $C_7H_3O_2Cl_2Br$ = $O:C_6Cl_2Br(CH_3):O$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-4-brom-2.5-dioxy-toluol durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig (Janney, *A.* **398**, 370). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 233°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

3.5-Dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dibrom-toluchinon $C_7H_4O_2Br_2$ = $O:C_6HBr_2(CH_3):O$ *(S. 652)*. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dibrom-3-oxy-6-amino-toluol mit Chromsäuremischung (Raiford, *Am.* **46**, 430). — F: 117°.

3.5-Dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), 3.5-Dibrom-toluchinon-chlorimid-(1) $C_7H_4ONClBr_2$ = $O:C_6HBr_2(CH_3):NCl$. *B.* Durch Einw. von angesäuerter Natriumhypochlorit-Lösung auf 2.4-Dibrom-3-oxy-6-amino-toluol bei 0° (Raiford, *Am.* **46**, 430). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

3.5.6-Tribrom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6-Tribrom-toluchinon $C_7H_3O_2Br_3$ = $O:C_6Br_3(CH_3):O$ *(S. 652)*. *B.* Aus dem Salpetersäuretribrommethylchinitrol aus 4.5.6-Tribrom-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 177) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Zincke, Janney, *A.* **398**, 349). Bei der Einw. von Brom auf 5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure bei Gegenwart von Wasser in der Wärme (Gibbs, Robertson, *Soc.* **105**, 1891). — F: 234° (Z., J.).

3. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.5)-dion-(3.4), 4-Methyl-benzochinon-(1.2)*** $C_7H_6O_2$ = $CH_3\cdot C{<}{CH\cdot CO \atop CH:CH}{>}CO$. Existiert in einer beständigen roten Form von der angegebenen Konstitution und in einer unbeständigen farblosen Form, der die Formel $CH_3\cdot C_6H_3{<}{O \atop O}$ (Ringformel) zukommt (Willstätter, Müller, *B.* **44**, 2174).

Rote Form. *B.* Aus 4-Methyl-brenzcatechin durch Oxydation mit Silberoxyd in wasserfreiem Äther bei Gegenwart von Natriumsulfat (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2175; MCPHERSON, BOORD, *Am. Soc.* **33**, 1529) oder durch Behandlung des Bleisalzes mit Jod in Chloroform (MCPH., B.). — Dunkelrote, trikline Prismen von schwachem eigentümlichem Geruch (W., M., *B.* **44**, 2176). Dünne Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop grün bis gelb (W., M.). F: ca. 83—84° ohne Zersetzung (W., M.). Im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig (W., M.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin (W., M.; MCPH., B.). Die Lösungen sind je nach der Konzentration grün bis rot; die Lösungen in Alkohol und Wasser verfärben sich rasch infolge Zersetzung (W., M.). — Geht im Sonnenlicht oder beim Erwärmen der Lösungen in Äther oder Aceton in dimeres 4-Methyl-benzochinon-(1.2) über (W., M.). Wird durch schweflige Säure zu 4-Methyl-brenzcatechin reduziert (W., M.). Setzt aus Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit (W., M.). Oxydiert Hydrochinon zu Chinhydron und Chinon (W., M.). Gibt mit Guajacharztinktur eine blaue Färbung (W., M.). Reagiert heftig mit Phenylhydrazin (W., M.). Gibt mit asymm. Benzoyl-phenylhydrazin 2-Benzoyloxy-4-methyl-azobenzol (MCPH., B.).

Farblose Form. *B.* Man oxydiert 4-Methyl-brenzcatechin mit Silberoxyd in wasserfreiem Äther bei Gegenwart von Natriumsulfat, versetzt die Lösung sofort mit Petroläther und kühlt mit Eis-Kochsalz-Gemisch (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2174). — Farblose Nadeln, die auch bei tiefer Temperatur in Berührung mit der Mutterlauge in die rote Form übergehen. Bei raschem Eindunsten einer äther. Lösung erhält man gelbliche Prismen und Nadeln, die krystallographisch mit der roten Form übereinstimmen und häufig schon bei 65—67° schmelzen. Die gelblichen Krystalle sind wahrscheinlich Gemische mit der roten Form; sie geben beim Umkrystallisieren die rote Form.

Dimeres 4-Methyl-benzochinon-(1.2) $C_{14}H_{12}O_4$. Das Mol.-Gew. ist in Aceton ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Aus 4-Methyl-benzochinon-(1.2) durch Einw. von Sonnenlicht oder durch mehrstündiges Kochen der Lösungen in Äther oder Aceton (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2177). — Gelbe rhombische Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 124° bis 125°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther. Löslich in heißem Alkohol unter Zersetzung; löst sich langsam in Wasser. — Setzt aus verd. Jodwasserstoffsäure kein Jod in Freiheit. Bläut Guajacharz-Tinktur nicht. Wird von wäßr. schwefliger Säure langsam gelöst; die Lösung ist farblos.

4-Methyl-benzochinon-(1.2)-dioxim $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(:N \cdot OH)_2$ *(S. 655).* Gelbe Nadeln. F: 128° (Zers.) (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2456). Löslich in Alkalien und Säuren mit roter Farbe (G., R.). — Gibt bei der Destillation der alkal. Lösung mit Wasserdampf 5-Methyl-benzofurazan (Syst. No. 4491) (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 43; G., R.). — Ist ein Beizenfarbstoff (G., R.).

„3.4-Dinitroso-toluol" $C_7H_6O_2N_2$ *(S. 655).* Vgl. 5-Methyl-benzofuroxan, Syst. No. 4624.

3-Chlor-5-brom-4-methyl-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_7H_4ON_2ClBr = CH_3 \cdot C_6HClBr(:O):N\colon N$ s. bei 2-Chlor-6-brom-3-oxy-toluol-diazoniumhydroxyd-(4), Syst. No. 2199.

3. Dioxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. *1-Äthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Äthyl-benzochinon-(1.4)* $C_8H_8O_2 = O:C_6H_3(C_2H_5):O$ *(S. 655).* *B.* Aus 2-Äthyl-hydrochinon durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 56). — F: 37°.

2. *1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4), o-Xylochinon* $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$ *(S. 655).* Gibt mit 2.3-Dimethyl-hydrochinon und Benzaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig das Sulfat des o-Xylohydrochinonbenzeins (Syst. No. 2426) (KEHRMANN, STILLER, *B.* **45**, 3346). — Färbt Wolle in schwach essigsaurem Bade rotbraun (SUIDA, *H.* **85**, 320).

Verbindung mit Brenzcatechin. Hellrote Nadeln. F: 60—62° (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 358). — Verbindung mit Hydrochinon $C_8H_8O_2 + C_6H_6O_2$. Dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. F: 118° (SIE.).

3. *1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.6)-dion-(4.5), 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)* $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$ *(S. 656).* *B.* Aus 4.5-Dimethyl-brenzcatechin durch Oxydation mit Silberoxyd (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2179; DIEPOLDER, *B.* **44**, 2502) oder mit Eisenchlorid (D.). {Aus 4-Oxy-5-amino-1.2-dimethyl-benzol ... (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2921}; W., M.). — Die roten und die gelblichen Krystalle sind krystallographisch identisch; die Krystalle der roten Form sind pleochroitisch (D.). — Geht bei längerem Aufbewahren in eine amorphe gelbbraune Substanz über (D.). Gibt bei der Reduktion mit SO_2

oder $Na_2S_2O_4$ 4.5-Dimethyl-brenzcatechin (D., B. **44**, 2501). Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei (D.). Reagiert heftig mit Hydrazinhydrat (D.). Färbt Guajacharz-Lösung blau (D.). Färbt die Haut braun (D.).

4. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4), m-Xylochinon*** $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$ *(S. 657)*. *B.* Man destilliert ein Gemisch aus 5-Oxy-2-amino-1.3-dimethyl-benzol, Braunstein und Schwefelsäure mit Wasserdampf (v. AUWERS, BORSCHE, B. **48**, 1699 Anm. 3). — Verbindung mit Brenzcatechin $2C_8H_8O_2 + 3C_6H_6O_2$(?). Rote Nadeln. F: 44—45° (SIEGMUND, J. pr. [2] **92**, 358). — Verbindung mit Hydrochinon $C_8H_8O_2 + 2C_6H_6O_2$. Dunkelrote, fast schwarze Blättchen. F: 120—121° (S.).

2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), m-Xylochinon-oxim-(1) bezw. 2-Nitroso-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-symm.-m-xylenol $C_8H_9O_2N = O:C_6H_2(CH_3)_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$ *(S. 657)*. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-phenol durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (v. AUWERS, BORSCHE, B. **48**, 1715). — F: 182—183°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

5. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4), p-Xylochinon, Phloron*** $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$ *(S. 658)*. *B.* Neben 6-Nitro-p-xylenol und 4-Nitro-p-xylenol bei der Nitrierung von p-Xylenol mit HNO_3 (D: 1,52) in Eisessig (v. AUWERS, MICHAELIS, B. **47**, 1289 Anm. 4). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Toluchinon (BAMBERGER, BLANGEY, A. **384**, 320). {Beim Erwärmen von Diacetyl ... vgl. a. v. P., WEDEKIND, B. **28**, 1847}; DIELS, BLANCHARD, V. D. HEYDEN, B. **47**, 2361). — Darstellung durch Oxydation von p-Xylidin mit Chromschwefelsäure: KEHRMANN, STILLER, B. **45**, 3348. — Photoelektrisches Verhalten der festen Substanz: VOLMER, Z. El. Ch. **21**, 115. — Gibt mit p-Xylohydrochinon und Benzaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig das Sulfat des p-Xylohydrochinonbenzeins (Syst. No. 2426) (K., STI., B. **45**, 3348). {Gibt mit Diphenylketen ... (STAUDINGER, B. **41**, 1361)}; bei der Umsetzung mit 1 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Lacton $OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH:C(CH_3)}{>}C{<}{C(C_6H_5)_2\cdot CO \atop O\text{———}|}$ (Syst. No. 2486) (STAU., BEREZA, A. **380**, 260). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid Xylohydrochinon, 1.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(2)-on-(5), 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.5), 1.1.4.4-Tetramethyl-cyclohexandion-(2.5) oder 1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexandion-(3.6), 5-Oxy-1.2.3.4-tetramethyl-benzol, eine Verbindung $C_{17}H_{20}O_4$ (s. u.) und andere Produkte (BAMBERGER, BLANGEY, A. **384**, 273, 289). — Bestimmung durch Titration mit Jodwasserstoff und Thiosulfat: WILLSTÄTTER, MAJIMA, B. **43**, 1175.

Verbindung mit Brenzcatechin $C_8H_8O_2 + 2C_6H_6O_2$. Granatrote Krystalle. F: 87° (SIEGMUND, J. pr. [2] **92**, 357). — Verbindung mit Hydrochinon $C_8H_8O_2 + 2C_6H_6O_2$. Rotbraune Nadeln. F: 153—156° (S.).

Verbindung $C_{17}H_{20}O_4$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, BLANGEY, A. **384**, 282. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von p-Xylochinon mit Methylmagnesiumjodid (BA., BL., A. **384**, 295). — Nadeln (aus Aceton). F: 220—220,5° (Bad 210°). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Alkohol und in kaltem Aceton, sehr wenig in kaltem Ligroin und in heißem Wasser. Besitzt schwach saure Eigenschaften. — Entfärbt Permanganat.

Acetylverbindung $C_{19}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{17}H_{19}O_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{20}O_4$ und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, BLANGEY, A. **384**, 296). — Nadeln (aus Ligroin). F: 191—192°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin.

p-Nitro-phenylhydrazon $C_{23}H_{25}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_{17}H_{20}O_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{20}O_4$ und p-Nitro-phenylhydrazinhydrochlorid (BAMBERGER, BLANGEY, A. **384**, 297). — Goldgelbe Krystalle (aus Amylalkohol). F: 272—272,5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist citronengelb. Ziemlich schwer löslich in warmer Natronlauge mit orangeroter, auf Zusatz von Alkohol in karmoisinrot übergehender Farbe.

Semicarbazon $C_{18}H_{23}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{17}H_{20}O_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{20}O_4$ und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (BAMBERGER, BLANGEY, A. **384**, 298). — Blättchen mit 1 Mol $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 272—273°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-monoxim, p-Xylochinon-monoxim bezw. 5-Nitroso-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-p-xylenol $C_8H_9O_2N = O:C_6H_2(CH_3)_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$ *(S. 658)*.

S. 659, Zeile 11 v. o. statt „(P.)" lies „(G., SCH.; SU.)".

3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Dibrom-p-xylochinon $C_8H_6O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)_2:O$ *(S. 659)*. *B.* In geringer Menge bei der Bromierung von p-Xylenol in CCl_4 bei Gegenwart von Eisen (ZINCKE, BREITWIESER, B. **44**, 180 Anm. 1). Aus Tribromdimethylchinol (Ergw. Bd. VI, S. 246) durch Erwärmen mit Eisessig und konz.

Schwefelsäure (Z., B., *B.* **44**, 181). Aus Salpetersäuretribromdimethylchinitrol (Ergw. Bd. VI, S. 246) beim vorsichtigen Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Eisessig oder mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., B., *B.* **44**, 183). — Gibt mit 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol ein in tiefroten Blättern krystallisierendes Additionsprodukt (Z., B., *B.* **44**, 180 Anm. 1).

4. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-5-äthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)(C_2H_5):O$ *(S. 660).*

S. 660, Z. 10 v. u. statt „(1 oder 4)" lies „(4)".

2. ***1.2-Diacetyl-cyclopentadien-(2.5)*** $C_9H_{10}O_2 = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C{:}CH\\ CH_3\cdot CO\cdot \dot{C}{:}CH\end{matrix}\!\!>\!CH_2$.

4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadien-(2.5) $C_9H_9O_4N = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C{:}CH\\ CH_3\cdot CO\cdot \dot{C}{:}CH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot NO_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht neben 5-Nitro-2-oxy-phenylaceton aus Acetonylaceton und der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds in Natronlauge; man leitet CO_2 ein, filtriert vom ausgeschiedenen Nitrooxyphenylaceton ab, versetzt das Filtrat mit Alkohol und säuert mit Salzsäure an (HALE, *B.* **45**, 1600, 1602; *Am. Soc.* **34**, 1585). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 195° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in CCl_4, Äther, Wasser und Essigsäure, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung 2 Mol Essigsäure, 1 Mol Oxalsäure und 3 Mol CO_2 (H., *Am. Soc.* **34**, 1589). Gibt mit Jod in alkal. Lösung 2 Mol Jodoform (H., *Am. Soc.* **34**, 1588). Wird durch Brom, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Nitrosylchlorid und Sulfurylchlorid nicht verändert (H., *Am. Soc.* **34**, 1590). Gibt mit Hydroxylamin das Monoxim, mit Anilin das Monoanil (H., *Am. Soc.* **34**, 1586), mit Hydrazin bezw. Phenylhydrazin in der Kälte das Monohydrazon bezw. das Monophenylhydrazon (F: 175—180°) (H., *Am. Soc.* **34**, 1587), in der Wärme die Verbindung $\begin{matrix}HN\cdot C(CH_3){:}C\cdot CH\\ \dot{N}{:}C(CH_3)\cdot \dot{C}{:}CH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NO_2$ bezw. deren N-Phenylderivat (Syst. No. 3475) (H., *Am. Soc.* **38**, 2540). Gibt mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Nitro-1.2-dicinnamoyl-cyclopentadien-(2.5) (H., *Am. Soc.* **34**, 1588). — $NaC_9H_8O_4N + 3H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (H., *Am. Soc.* **34**, 1585). Gibt das Wasser über Schwefelsäure fast vollständig ab. — $KC_9H_8O_4N + 1^1/_2H_2O$. Rote Prismen (H., *Am. Soc.* **34**, 1585). Gibt das Wasser über Schwefelsäure vollständig ab. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 5H_2O$. Dünne gelbe Prismen (H., *Am. Soc.* **34**, 1585). Gibt das Wasser an der Luft teilweise ab.

Monoxim $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_3(NO_2)\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155° (Zers.) (HALE, *Am. Soc.* **34**, 1586). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin und CS_2.

Monohydrazon $C_9H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_3(NO_2)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH_2$. Gelbe Knötchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185—190° (HALE, *Am. Soc.* **34**, 1587). Schwer löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, Aceton, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, CS_2 und Wasser. — Geht in alkal. Lösung in die Verbindung $\begin{matrix}HN\cdot C(CH_3){:}C\cdot CH\\ \dot{N}{:}C(CH_3)\cdot \dot{C}{:}CH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NO_2$ (Syst. No. 3475) über (H., *Am. Soc.* **34**, 1587; **38**, 2540).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), Thymochinon*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$ *(S. 662).* Stellungsbezeichnung in den von Thymochinon abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Durch Oxydation von Carvacrol oder Thymol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1662, 1663). — Zur *Darst.* durch Oxydation von 4-Amino-thymol mit Chromschwefelsäure (LIEBERMANN, ILJINSKI, *B.* **18**, 3194) vgl. H., SUTHERLAND, *Soc.* **97**, 1617. Zur Darstellung nach KREMERS, WAKEMAN (*C.* **1910** I, 25) vgl. Organic Syntheses **6** [New York 1926]. S. 92. — F: 45,5° (H., B.). Diffusionsgeschwindigkeit in Benzol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 418. — Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol Thymochinon-semicarbazon-(1) (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1419). Thymochinon in Chloroform liefert mit einer Lösung von Phenylhydrazin-nitrat in Äther Benzoldiazonium-

(Formel: Ring mit Positionen 1–6; oben CH_3, links O:, rechts :O, unten $CH(CH_3)_2$)

nitrat und 4-Nitro-thymol (CHARRIER, *G.* **45** I, 523). — Bestimmung durch Titration mit Jodwasserstoff und Thiosulfat: WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 1175.

Verbindung mit Brenzcatechin $2C_{10}H_{12}O_2 + 3C_6H_6O_2$. Rotes Öl (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **92**, 356). — Verbindung mit Resorcin. Rote, sehr unbeständige Krystalle. Zersetzt sich bei 43—45° (S., *J. pr.* [2] **92**, 356). — Verbindung mit Hydrochinon *(S. 663)*. Die Zusammensetzung ist nicht $C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_6O_2$ (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 20; VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 552), sondern $2C_{10}H_{12}O_2 + 3C_6H_6O_2$ (S., *J. pr.* [2] **92**, 355). Rote Nadeln. Zersetzt sich bei 137° (S.). — Verbindung mit Thymohydrochinon $C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{14}O_2$ *(S. 663)*. Dunkelviolette Krystalle. F: 64° (S., *J. pr.* [2] **92**, 359).

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), Thymochinon-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitroso-thymol** $C_{10}H_{13}O_2N$ = $O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(NO)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 664)*. *Darst.* Man versetzt ein Gemisch von 100 g Thymol, 500 cm³ Alkohol und 500 cm³ konz. Salzsäure im Kältegemisch unter Rühren mit 72 g käuflichem Natriumnitrit in Anteilen von ca. 5 g, trägt in 8 l kaltes Wasser ein, filtriert und wäscht mit Wasser (Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 92). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz 4-Amino-thymol (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89).

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(1), Thymochinon-semicarbazon-(1) bezw. **4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazoformamid** $C_{11}H_{15}O_2N_3$= $O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thymochinon und Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol in der Kälte (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1419). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., H., *Soc.* **103**, 1410. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge Thymol. — $NaC_{11}H_{14}O_2N_3$. Rubinrote Krystalle.

3.6-Dichlor-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-thymochinon $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = O:C_6Cl_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$ *(S. 666)*.

S. 666, Zeile 14 v. u. hinter „Erwärmen“ schalte ein „von Thymochinon-chlorimid-(1) (S. 663) oder“.

Z. 12 v. u. hinter „176“ schalte ein „186“.

3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(1), 3-Brom-thymochinon-semicarbazon-(1) bezw. **3-Brom-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazoformamid** $C_{11}H_{14}O_2N_3Br$ = $O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thymochinon-semicarbazon-(1) und Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1419). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform.

3.6-Dibrom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dibrom-thymochinon $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$ *(S. 668)*.

S. 668, Zeile 13 v. o. statt „B. 34, 1358“ lies „B. 34, 1558“.

Z. 15 v. o. statt „3 Mol.-Gew.“ lies „1½ Mol.-Gew.“.

3.x-Dibrom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(1), 3.x-Dibrom-thymochinonsemicarbazon-(1) bezw. **3.x-Dibrom-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazoformamid** $C_{11}H_{13}O_2N_3Br_2 = O:C_{10}H_{10}Br_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_{10}Br_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thymochinon-semicarbazon-(1) und überschüssigem Brom in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1420). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform.

2. ***1.3-Diäthyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2.6-Diäthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(C_2H_5)_2:O$. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Diäthyl-phenol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1663). Durch Reduktion von 2.6-Diäthyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) mit Ammoniumsulfid und Oxydation des entstandenen Aminodiäthylphenols mit verd. Chromschwefelsäure (H., B., *Soc.* **97**, 1664). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 36°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Alkohol. Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

2.6-Diäthyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-3.5-diäthyl-phenol** $C_{10}H_{13}O_2N = O:C_6H_2(C_2H_5)_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(C_2H_5)_2\cdot NO$. *B.* Aus 3.5-Diäthyl-phenol durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in Alkohol (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1664). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

3. ***1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.3.5.6-Tetramethyl-benzochinon-(1.4), Durochinon*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6(CH_3)_4:O$ *(S. 669)*. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief blutroter, in Dimethylanilin mit blutroter, in o-Kresolmethyläther mit grünlichgelber Farbe (PFEIFFER, BÖTTLER, *B.* **51**, 1829).

6. 3-Acetylmethylen-d-campher, d-Campheryliden-(3)-aceton $C_{13}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Bis-[d-campheryliden-(3)-acetyl]-malonsäurediäthylester (Syst. No. 1385) mit Eisessig und verd. Schwefelsäure (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 331). — Citronengelbe Flüssigkeit. Kp_{10}: 137—138°. D_4^{20}: 1,0327. $[\alpha]_D^{20}$: +208,81° (unverdünnt), +186,64° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., W., T., *Helv.* 1, 317. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach. — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol Campheryl-(3)-aceton. Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge in Alkohol α-Benzal-α'-[campheryliden-(3)]-aceton. Liefert mit Semicarbazid die Verbindung $C_{14}H_{21}O_2N_3$ (s. u.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 145—146°.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH———C:CH\cdot CO\cdot CH_3$

Verbindung $C_{14}H_{21}O_2N_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 311. — *B.* Durch Einw. von Semicarbazid auf Campheryliden-(3)-aceton (R., W., T., *Helv.* 1, 334). — Nadeln oder Plättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 223—224°. — Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht angegriffen.

Oxim des Campheryliden-(3)-acetons $C_{13}H_{19}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH\end{smallmatrix}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (R., W., T., *Helv.* 1, 333).

Azin des Campheryliden-(3)-acetons $C_{26}H_{36}O_2N_2$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:CH\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C\end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix}OC\\ \end{smallmatrix}C_8H_{14}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° bis 113° (R., W., T., *Helv.* 1, 334).

7. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{36}O_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CO———CH(CH_3)\cdot CH—CH\cdot CH(CH_3)———CO\\C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH—CH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH_2$ (?). Zur Konstitution vgl. RUPE, KERKOVIUS, *B.* 44, 2712.

a) ***Höherschmelzende Verbindung*** $C_{22}H_{36}O_2$. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren und anderen Verbindungen bei der Einw. von mit Methyljodid aktiviertem Magnesium auf ein Gemisch von Eucarvon und Methyljodid; man trennt die beiden Isomeren durch Krystallisation aus Alkohol + Benzin, worin das höherschmelzende schwerer löslich ist (R., K., *B.* 44, 2709). — Monokline Blättchen (aus Alkohol + Benzin). F: 177—178°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwerer in heißem Benzin. — Entfärbt Permanganat in Eisessig erst nach einigen Minuten. Gibt ein Semicarbazon, das sich bei 259° zersetzt.

Oxim $C_{22}H_{38}O_2N_2 = C_{22}H_{36}(:N\cdot OH)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 265° (R., K., *B.* 44, 2711). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

b) ***Niedrigerschmelzende Verbindung*** $C_{22}H_{36}O_2$. *B.* s. oben. — Prismatische Krystalle (aus Alkohol + Benzin). F: 142—143° (R., K., *B.* 44, 2709). In siedendem Alkohol und Benzin leichter löslich als das höherschmelzende Isomere; leicht löslich in Benzol und Eisessig. — Entfärbt Permanganat in Eisessig erst nach einigen Minuten. Lagert sich bei der Umsetzung mit Hydroxylamin teilweise in das höherschmelzende Isomere um.

Oxim $C_{22}H_{38}O_2N_2 = C_{22}H_{36}(:N\cdot OH)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 204—205° (R., K., *B.* 44, 2712). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und in kaltem Eisessig.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_6O_2$.

1. ***1¹.1²-Dioxo-1-äthyl-benzol, Phenylglyoxal, Benzoylformaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHO$ (*S. 670*). Liefert bei der Einw. von gärender Hefe Benzoylcarbinol und d(—)-Mandelsäure neben geringeren Mengen Benzylalkohol, Benzaldehyd und Phenylglyoxylsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* 18, 91). Geht im Organismus des Kaninchens in Hippursäure und d(—)-Mandelsäure (neben dl-Mandelsäure) über (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 14, 156). Liefert in der künstlich durchbluteten Hundeleber d(—)-Mandelsäure und Phenylglyoxylsäure (DA., DU., *J. biol. Chem.* 15, 141); setzt man der Durchströmungsflüssigkeit

noch Ammoniumbicarbonat zu, so entsteht außerdem rechtsdrehende α-Amino-phenyl-essigsäure (DA., DU., *J. biol. Chem.* **18**, 47). Durch Einw. von Ketonaldehydmutase (Glyoxalase) geht Phenylglyoxal in d(—)-Mandelsäure (neben dl-Mandelsäure) über (DA., DU., *J. biol. Chem.* **14**, 157, 427; DU., *Biochem. J.* **9**, 255). — Das Bis-p-nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 310—311° (Zers.) (STRAUS, *A.* **393**, 282 Anm. 1) bezw. bei 302—304° (DA., DU., *J. biol. Chem.* **15**, 138).

ω.ω-Diäthoxy-acetophenon, Phenylglyoxaldiäthylacetal, Benzoylformaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf ω.ω-Dibrom-acetophenon in Alkohol unter Kühlung (EVANS, PARKINSON, *Am. Soc.* **35**, 1772). — Kp_{15}: 110°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Diäthylacetal des Mandelsäurealdehyds.

Acetophenon-ω.ω-disulfonsäure-diphenylester, Benzoylmethionsäurediphenylester $C_{20}H_{16}O_7S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(SO_2\cdot O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Methionsäurediphenylester (Ergw. Bd. VI, S. 93) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natrium und mit Benzoylchlorid in siedendem Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96°.

Acetophenon-ω.ω-disulfonsäure-di-m-tolylester, Benzoylmethionsäure-di-m-tolylester $C_{22}H_{20}O_7S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methionsäure-di-m-tolylester (Ergw. Bd. VI, S. 187) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natrium und mit Benzoylchlorid in siedendem Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 236). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°.

Acetophenon-ω.ω-disulfonsäure-di-p-tolylester, Benzoylmethionsäure-di-p-tolylester $C_{22}H_{20}O_7S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methionsäure-di-p-tolylester (Ergw. Bd. VI, S. 202) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natrium und mit Benzoylchlorid in siedendem Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 236). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91°.

ω-Oximino-acetophenon, Isonitrosoacetophenon, Phenylglyoxal-aldoxim, Benzoyl-formaldoxim $C_8H_7O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 671)*. *B.* **Isonitrosoacetophenon bezw. sein Natriumsalz entsteht:** Durch Umsetzung von Acetophenon mit Nitroprussidnatrium und Soda in verd. Alkohol bei 35—40° (CAMBI, *R. A. L.* [5] **22** I, 380). Bei der Zersetzung der Salze $Na_4[Fe(C_8H_6O_2N)(CN)_5] + H_2O$ und $Na_3[Fe(C_8H_7O_2N)(CN)_5]$ (s. u.) durch feuchte Luft oder durch verd. Alkohol (C., *R. A. L.* [5] **23** I, 817, 818). — F: 129° (C., *R. A. L.* [5] **22** I, 380). — $Na_3[Fe(C_8H_7O_2N)(CN)_5]$. *B.* Aus dem Salz $Na_4[Fe(C_8H_6O_2N)(CN)_5] + H_2O$ (s. u.) und der berechneten Menge verd. Schwefelsäure oder Essigsäure in Methanol bei 0° (C., *R. A. L.* [5] **23** I, 817). Violettes Pulver. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in absol. Methanol. Zersetzt sich an feuchter Luft in Isonitrosoacetophenon und $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)]$. — $Na_4[Fe(C_8H_6O_2N)(CN)_5] + H_2O$. *B.* Durch Zusatz von Natriummethylat- oder Natriumäthylat-Lösung zu einer Lösung von Acetophenon und Nitroprussidnatrium in absol. Methanol bei 0° (C., *R. A. L.* [5] **23** I, 815). Rotes Pulver. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe, löslich in wäßrigem, unlöslich in absol. Methanol und Alkohol. Zerfällt an feuchter Luft oder in wäßrig-alkoholischer Lösung in Natrium-isonitrosoacetophenon und $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)]$ (C., *R. A. L.* [5] **23** I, 817). Gibt mit Ferrisalzen einen dunkelblauen, mit Ferrosalzen einen violetten Niederschlag. — $Cu_2[Fe(C_8H_6O_2N)(CN)_5]$. Violett (C., *R. A. L.* [5] **23** I, 816).

Phenylglyoxal-monohydrazon, Benzoylformaldehyd-monohydrazon $C_8H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:N\cdot NH_2$. *B.* Beim Leiten von Schwefelwasserstoff in eine konzentrierte alkoholische Lösung von Diazoacetophenon (WOLFF, *A.* **394**, 33). — Nadeln (aus Benzol). F: 120—121°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther und kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Natronlauge Acetophenon und Stickstoff. Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge $KMnO_4$ Diazoacetophenon; bei der Einw. von ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung entsteht durch weitere Umwandlung des Diazoacetophenons Phenylessigsäureamid. Gibt mit verd. Säuren Hydrazin und ein gelbes amorphes Produkt. Liefert mit p-Nitro-benzaldehyd in Alkohol das 4-Nitro-benzalhydrazon (s. u.) und 4-Nitro-benzaldazin.

Phenylglyoxal-mono-[4-nitro-benzalhydrazon], Benzoylformaldehyd-mono-[4-nitro-benzalhydrazon] $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Phenylglyoxyl-monohydrazon und p-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (WOLFF, *A.* **394**, 35). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 138°. Sehr wenig löslich außer in Chloroform. Löslich in alkoh. Natronlauge mit tiefroter Farbe. — Entwickelt beim Erwärmen mit Natronlauge Stickstoff. Gibt mit konz. Salzsäure 4-Nitro-benzaldazin.

Phenylglyoxal-mono-acetylhydrazon, Benzoylformaldehyd-mono-acetylhydrazon $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Phenylglyoxal-monohydrazon mit Acetanhydrid (WOLFF, *A.* **394**, 34). — Prismen (aus Alkohol). F: 145° bis 146°; die Schmelze erstarrt bei raschem Abkühlen zu einer anscheinend amorphen Masse

vom Schmelzpunkt 114—116°, die bei kurzem Erwärmen auf 116—120° wieder in Krystalle vom Schmelzpunkt 145° übergeht. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Wasser. Unverändert löslich in kalter verdünnter Natronlauge oder in warmer Kaliumcarbonat-Lösung.

Phenylglyoxal-oxim-hydrazon, Hydrazon des Isonitrosoacetophenons $C_8H_9ON_3$ $= C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosoacetophenon und Hydrazinhydrat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (DEY, *Soc.* **105**, 1043). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Unlöslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform. Löslich in wäßr. Alkalien. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Azin des Isonitrosoacetophenons über.

Phenylglyoxal-oxim-benzalhydrazon, Benzalhydrazon des Isonitrosoacetophenons $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus dem Hydrazon des Isonitrosoacetophenons und Benzaldehyd in Alkohol beim Erwärmen auf höchstens 70° (DEY, *Soc.* **105**, 1044). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

Oximinomethyl-phenyl-ketazin, Azin des Isonitrosoacetophenons $C_{16}H_{14}O_2N_4 = HO \cdot N:CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus dem Hydrazon des Isonitrosoacetophenons beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Umsetzung mit Isonitrosoacetophenon in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (DEY, *Soc.* **105**, 1043, 1044). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 180°.

Phenylglyoxal-oximacetat-acetylhydrazon $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrazon des Isonitrosoacetophenons und Acetanhydrid bei 60—70° (DEY, *Soc.* **105**, 1044). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe.

Phenylglyoxal-oxim-semicarbazon, Semicarbazon des Isonitrosoacetophenons $C_9H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosoacetophenon und Semicarbazid in verd. Alkohol bei 50—60° (DEY, *Soc.* **105**, 1044). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); wird bei 80—90° wasserfrei. F: 107° (wasserhaltig), 166° (wasserfrei). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Die alkal. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. — Liefert beim Eintragen in siedendes Anilin das Phenylsemicarbazon des Isonitrosoacetophenons (Syst. No. 1632).

Phenylglyoxal-disemicarbazon (?) $C_{10}H_{12}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Aus ω.ω-Dichlor-acetophenon und Semicarbazid in Methanol (KÖTZ, *J. pr.* [2] **90**, 304). — F: 243—244° (Zers.).

Diazoacetophenon, Benzoyldiazomethan $C_8H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N:N$. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, *Helv.* **4**, 239. — *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon durch Einw. von Natriumnitrit und Ansäuern mit Essigsäure (ANGELI, *G.* **23** II, 349; A., RIMINI, *G.* **25** II, 494). Aus Diazobenzoylaceton (Syst. No. 697) durch Einw. von sehr verd. Natronlauge, von Phenolat-Lösungen oder besser von konz. Ammoniak (WOLFF, *A.* **325**, 141). Durch Einw. von $KMnO_4$ auf Phenylglyoxal-monohydrazon (W., *A.* **394**, 34). — Gelbe Nadeln oder Tafeln von eigentümlichem Geruch (aus Ligroin). F: 49—50° (W., *A.* **325**, 142), 50° (A.; A., R.; STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1914); zersetzt sich bei weiterem Erhitzen und explodiert bei raschem Erhitzen heftig (A., R.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser (W.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Diisoamyläther oder Xylol unter Entwicklung von 1 Mol Stickstoff und Bildung einer bei 217° schmelzenden Substanz (SCHROETER, *B.* **49**, 2743; vgl. ST., G.). Wird durch Jod in kaltem Chloroform nicht verändert, in warmem Chloroform in ω.ω-Dijod-acetophenon übergeführt (W., *A.* **325**, 143). Gibt beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von kalter verdünnter Schwefelsäure Benzoylcarbinol (W., *A.* **325**, 143; **394**, 42). Liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure ω-Brom-acetophenon (A.; A., R.). Wird durch konz. Schwefelsäure (A., R.) und durch Dichloressigsäure in Äther (ST., G.) stürmisch, durch Chloressigsäure in Äther langsam zersetzt (ST., G.); Eisessig wirkt nicht ein (ST., G.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Diazoacetophenon entsteht Phenylglyoxal-monohydrazon (W., *A.* **394**, 33). Diazoacetophenon liefert mit einer Lösung von Silberoxyd in Natriumthiosulfat-Lösung Phenylessigsäure, mit ammoniakalischer Silberlösung Phenylessigsäureamid (W., *A.* **394**, 43). Gibt mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol das Kaliumsalz des Acetophenon-azo-formonitrils *(Hptw. Bd. VII, S. 673)* (W., *A.* **325**, 149). Liefert beim Eintragen in siedendes Anilin Phenylessigsäureanilid (W., *A.* **394**, 43). — Gibt in alkoh. Lösung mit Natronlauge eine tiefrote, mit Zinkstaub und Ammoniak eine blaue Färbung; die durch Einwirkung mit Zinkstaub und Essigsäure entstehende rötliche Lösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge einen karmoisinroten Niederschlag aus (W., *A.* **325**, 142).

Verbindung $C_{10}H_{10}O_4NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 674)*.
S. 674, Z. 11 v. o. statt „135°" lies „153°".

4-Brom-ω-oximino-acetophenon, 4-Brom-ω-isonitroso-acetophenon, 4-Brombenzoylformaldoxim $C_8H_6O_2NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 674)*. F: 162—164°

(Zers.); löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther (CAMBI, *R. A. L.* [5] **23** I, 819). — $Na_4[Fe(C_8H_5O_2NBr)(CN)_5] + CH_4O$. *B.* Aus 4-Brom-acetophenon, Nitroprussidnatrium und Natriummethylat oder -äthylat in absol. Methanol (C., *R. A. L.* [5] **23** I, 818). Violett. Gibt mit Wasser das Natriumsalz des 4-Brom-ω-isonitroso-acetophenons und $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)]$.

3-Nitro-phenylglyoxal, 3-Nitro-benzoylformaldehyd $C_8H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylcarbinol und Kupferacetat in kaltem Wasser (EVANS, WITZEMANN, *Am. Soc.* **33**, 1773). Durch Kochen von ω-Brom-3-nitro-acetophenon mit wäßr. Lösungen von Silbernitrat oder Bleinitrat (E., W.). — Strohgelbes, sehr zähes Öl. Auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar. — Wird durch Alkalien oder durch heiße Kupferacetat-Lösung in 3-Nitro-mandelsäure übergeführt. Wird durch frisch gefälltes Silberoxyd oder Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei 100° oder bei Gegenwart von Alkalien zu 3-Nitro-benzoesäure oxydiert; 3-Nitro-benzoesäure entsteht auch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 223°.

ω-Chlor-ω-phenylsulfon-acetophenon $C_{14}H_{11}O_3ClS = C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Dichlor-ω-phenylsulfon-acetophenon (Syst. No. 1289) durch Umsetzung mit 1 Mol benzolsulfinsaurem Natrium in heißem Alkohol (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 45). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. — Gibt beim Erhitzen mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol ω-Phenylsulfon-acetophenon (Syst. No. 748).

ω-Chlor-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon $C_{14}H_{10}O_3Cl_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenon (Syst. No. 748) und der etwas weniger als 1 Mol Chlor entsprechenden Menge Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 49). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145,5—146,5°.

ω-Chlor-ω-p-tolylsulfon-acetophenon $C_{15}H_{13}O_3ClS = C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-p-Tolylsulfon-acetophenon (Syst. No. 748) und der 2 Atomen Chlor entsprechenden Menge Chlorkalk in Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. — Wird durch benzolsulfinsaures Natrium in warmem Alkohol zu ω-p-Tolylsulfon-acetophenon reduziert.

ω-Brom-ω-phenylsulfon-acetophenon $C_{14}H_{11}O_3BrS = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenylsulfon-acetophenon (Syst. No. 748) und 1 Mol Brom in Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 46). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. — Wird durch benzolsulfinsaures Natrium in heißem Alkohol zu ω-Phenylsulfon-acetophenon reduziert.

ω-Brom-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon $C_{14}H_{10}O_3ClBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenon (Syst. No. 748) und etwas weniger als 1 Mol Brom in Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 51). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 163—164°.

ω-Brom-ω-p-tolylsulfon-acetophenon $C_{15}H_{13}O_3BrS = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-p-Tolylsulfon-acetophenon (Syst. No. 748) und 1 Mol Brom in Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 49). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. — Gibt bei der Reduktion mit benzolsulfinsaurem Natrium in heißem Alkohol ω-p-Tolylsulfon-acetophenon.

Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2Br_2S = (C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr)_2S$. *B.* Aus Diphenacylsulfid (Syst. No. 748) und Brom in Chloroform bei längerer Einw. (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 354). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°.

Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfon $C_{16}H_{12}O_4Br_2S = (C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr)_2SO_2$. *B.* Aus Diphenacylsulfon und Bromwasser im Tageslicht (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 358). — Prismen (aus Alkohol). F: 186°.

Monoxim des Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfons $C_{16}H_{13}O_4NBr_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CHBr\cdot SO_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfon mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 358). — Nadeln. F: 158°.

Dioxim des Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfons $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2S = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CHBr]_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfon mit 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 1 Mol Soda (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

2. ***1¹.2¹-Dioxo-1.2-dimethyl-benzol, Phthalaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$ *(S. 674). Darst.* {Durch 40-stdg. Kochen .... (THIELE, GÜNTHER, *A.* **347**, 107}; TH., WEITZ, *A.* **377**, 8 Anm.). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **105**, 2492; der Lösungen in Petroläther, Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: WALJASCHKO, BOLTINA, *Ж.* **46**, 1748; *C.* **1915** II, 275. Gemische mit verschiedenen aromatischen Stoffen emittieren bei tiefer Temperatur unter dem Einfluß von Kathoden-

strahlen ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). — Phthalaldehyd liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol oder mit Aluminiumamalgam in Äther Hydrobenzoin-dialdehyd-(2.2') (TH., W., *A.* **377**, 19). Gibt mit 1 Mol Brom in CS_2 3-Brom-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CHBr}>O$ (SIMONIS, *B.* **45**, 1584). Liefert mit Nitromethan und alkoh. Kalilauge in Methanol 2-Nitro-hydrindon-(1) (TH., W., *A.* **377**, 15). Gibt mit Aceton in Gegenwart von Kalilauge 2-Acetyl-hydrindon-(1) (TH., FALK, *A.* **347**, 112, 118); analog verläuft die Umsetzung mit Methylisopropylketon und Methylisobutylketon (TH., W., *A.* **377**, 14), während man bei der Umsetzung mit Methyläthylketon in Gegenwart von Natronlauge 4-Methyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) (S. 213) erhält (TH., W., *A.* **377**, 9); Derivate des 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-ons-(5) entstehen ferner bei den Umsetzungen mit Methylpropylketon und Methylbutylketon [neben geringen Mengen 2-Butyryl-hydrindon-(1) und 2-Valeryl-hydrindon-(1)] (TH., W., *A.* **377**, 10), mit Diäthylketon und Dibenzylketon (TH., W., *A.* **377**, 8) und mit Acetondicarbonsäurediäthylester (TH., SCHNEIDER, *A.* **369**, 294). Phthalaldehyd liefert mit Dimethylanilin in Gegenwart von konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2-[2-Formyl-phenyl]-1-[4-dimethylamino-phenyl]-inden-(1)-on-(3); in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht mit 2 Mol Dimethylanilin bei 100—110° 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd, mit mehr als 6 Mol Dimethylanilin bei 120—130° ω.ω.ω'.ω'-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-o-xylol (WEITZ, *A.* **418**, 12, 15).

3. ***1¹.3¹-Dioxo-1.3-dimethyl-benzol, Isophthalaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$ *(S. 675).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **105**, 2493; der Lösung in Alkohol: P.; WALJASCHKO, BOLTINA, *Ж.* **46**, 1746; *C.* **1915** II, 275; der Lösungen in alkoh. Salzsäure, Natriumäthylat-Lösung und Petroläther: W., B. — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Brom und Wasser auf 140° im Einschlußrohr Isophthalaldehydsäure und etwas Isophthalsäure (SIMONIS, *B.* **45**, 1584). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei 50° entsteht eine gelbliche, amorphe Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$ (= $C_{16}H_{12}O_4 + H_2O$?), die bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung anscheinend Isophthalsäure liefert (MAYER, *B.* **45**, 1112).

4.6-Dichlor-isophthalaldehyd $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CHO)_2$. F: 163° (BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 219). — Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und darauffolgende Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoff.

Tetrachlorisophthalaldehyd $C_8H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4(CHO)_2$. F: 195° (BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 219). — Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und darauffolgende Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoff.

4. ***1¹.4¹-Dioxo-1.4-dimethyl-benzol, Terephthalaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$ *(S. 675). B.* {Aus ω.ω'-Dibrom-p-xylol .... durch Kochen mit Bleinitratlösung (LOEW, *A.* **231**, 363}; WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1006). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **105**, 2493; der Lösung in Alkohol: SUIDA, *M.* **33**, 1185; P.; WALJASCHKO, BOLTINA, *Ж.* **46**, 1753; *C.* **1915** II, 275; in alkoh. Salzsäure und Natriumäthylat-Lösung und in Petroläther: WA., B. — Terephthalaldehyd geht bei der Belichtung einer benzolischen Lösung unter Luftzutritt in Terephthalaldehydsäure und Terephthalsäure über (SU., *M.* **33**, 1175). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Brom und Wasser auf 140° im Einschlußrohr Terephthalaldehydsäure und etwas Terephthalsäure (SIMONIS, *B.* **45**, 1584). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Alkohol p-Xylylenglykol und andere Produkte (WE., SU., *M.* **33**, 1007). Bei der Nitrierung mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei 115° erhält man neben Nitroterephthalaldehyd (LÖW, *A.* **231**, 364) 2-Nitro-4-formyl-benzoesäure, 3-Nitro-4-formyl-benzoesäure und eine sehr wenig lösliche Säure, die bis 300° unverändert bleibt (WE., SU., *M.* **33**, 1010). {Terephthalaldehyd verbindet sich .... mit Acetophenon ... (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 970}; BODFORSS, *B.* **51**, 202). Gibt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit 1 Mol ω-Brom-acetophenon α-[4-Formyl-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd, mit 2 Mol ω-Brom-acetophenon p-Phenylen-bis-[β-benzoyl-äthylenoxyd] $C_6H_5\cdot CO\cdot CH\underset{O}{-}CH\cdot C_6H_4\cdot CH\underset{O}{-}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (BOD., *B.* **51**, 197, 202). Terephthalaldehyd gibt mit Indandion-(1.3) in siedendem Alkohol die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 730) (KAUFFMANN, *B.* **50**, 526). Gibt mit Benzoylbromid ω.ω'-Dibrom-ω.ω'-bis-benzoyloxy-p-xylol (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1739). Liefert mit Benzylcyanid bei Gegenwart von Kalilauge in Alkohol 1.4-Bis-[β-cyan-styryl]-benzol; reagiert analog mit Cyanessigester, Malonsäuredinitril und Benzoylessigsäurenitril (KAUFFMANN, *B.* **50**, 525). Gibt mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff in Äther 2-Oxy-1-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthalin-

carbonsäure-(3)-methylester bezw. die entsprechende Bromverbindung (LUGNER, *M.* 36, 143). {Terephthalaldehyd liefert mit Phenylhydrazin ....}; nach SUIDA (*B.* 47, 471) schmilzt das Monophenylhydrazon bei 152—154°, das Bis-phenylhydrazon bei 276—278° (Zers.).

2.5-Dichlor-terephthalaldehyd $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CHO)_2$. F: 158° (BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* 1912 I, 763; *Frdl.* 10, 219). — Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methylbenzoesäure und darauffolgende Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoff.

Tetrachlorterephthalaldehyd $C_8H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4(CHO)_2$. F: 195° (BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* 1912 I, 763; *Frdl.* 10, 219). — Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methylbenzoesäure und darauffolgende Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoff.

Nitroterephthalaldehyd $C_8H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_3(CHO)_2$ *(S. 677).* Geht in Xylollösung im Sonnenlicht rasch in 2-Nitroso-4-formyl-benzoesäure über (SUIDA, *J. pr.* [2] 84, 827). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol ein dunkelrotes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 213—216° (WEGSCHEIDER, S., *M.* 33, 1011).

Nitroterephthalaldehyd-tetraacetat $C_{16}H_{17}O_{10}N = O_2N\cdot C_6H_3[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Nitroterephthalaldehyd und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* 33, 1011). — Prismen (aus Alkohol). F: 147—149°. — Sehr lichtempfindlich; die Lösungen werden im Licht der Quarz-Quecksilberlampe braun und machen dann aus Jodwasserstoffsäure Jod frei.

2. Dioxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$.

1. ***1¹.1²-Dioxo-1-propyl-benzol, α.β-Dioxo-α-phenyl-propan, Methylphenyldiketon, Methylphenylglyoxal, Acetylbenzoyl*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 677). B.* Aus den beiden α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykolen (Ergw. Bd. VI, S. 448, 449) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,36) auf dem Wasserbad (ZINCKE, ZAHN, *B.* 43, 855). Beim Leiten von Phenylacetylcarbinol über Kupfer bei 350° (MAILHE, *Bl.* [4] 15, 326). — Kp: 214—215° (M.); Kp_{12}: 101,6—102,6° (v. AUWERS, *B.* 51, 1122). $D_4^{9,9}$: 1,1083; n_α^{10}: 1,5315; n_D^{10}: 1,537 (v. AU.). — Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (M.). — Das Bis-p-nitrophenylhydrazon schmilzt bei 256—257° (v. AU., *B.* 50, 1181).

β-Oxo-α-oximino-α-phenyl-propan, α-Isonitroso-α-phenyl-aceton, Phenyl-acetylketoxim $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 677).* Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Salzsäure in Alkohol bei ca. 0° Methyl-[α-amino-benzyl]-carbinol; bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Alkali entsteht eine bei 126° (Zers.) schmelzende Substanz[1]) (EMDE, RUNNE, *Ar.* 249, 371).

α-Oxo-β-oximino-α-phenyl-propan, α-Isonitroso-propiophenon, Methyl-benzoylketoxim $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ *(S. 677).* Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in wäßrig-alkoholischer Salzsäure [α-Amino-äthyl]-phenylcarbinol und das Oxim des Phenyl-acetyl-carbinols (RABE, *B.* 45, 2166).

Disemicarbazon des Methylphenylglyoxals, Acetylbenzoyl-disemicarbazon $C_{11}H_{14}O_2N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylphenylglyoxal und Semicarbazid (v. AUWERS, *B.* 50, 1612). — Krystallpulver. F: 229—232°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

β-Oxo-α-oximino-α-[2.4-dinitro-phenyl]-propan, α-Isonitroso-α-[2.4-dinitrophenyl]-aceton $C_9H_7O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylaceton durch Einw. von Isoamylnitrit und Chlorwasserstoff in Benzol (BORSCHE, *A.* 390, 22). — Blättchen (aus Wasser oder Benzol). F: 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. Löslich in kalter Natronlauge mit rotbrauner, in warmer Sodalösung mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung 6-Nitro-3-acetyl-indoxazen und 4-Nitro-salicylsäurenitril. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 197—198° (Zers.).

Semicarbazon des α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-acetons $C_{10}H_{10}O_6N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Gelbliche Kryställchen. F: 226° (Zers.) (BORSCHE, *A.* 390, 23). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

2. ***1¹.1³-Dioxo-1-propyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-propan, Benzoylacetaldehyd, ω-Formyl-acetophenon*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-propylen, Oxymethylen-acetophenon*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH$ *(S. 679). B.* Das Natriumsalz entsteht aus Acetophenon und Kohlenoxyd in Gegenwart von

[1]) 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin (?) (Beilstein-Redaktion).

Natriumäthylat bei Zimmertemperatur unter 150 Atm. Druck (STÄHLER, *B.* 47, 590). — Bei der Darstellung aus Acetophenon und Ameisensäureäthylester mit Hilfe von Natrium verwendet man zweckmäßig statt 1 Mol 1½ Mol Ameisensäureäthylester (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3338). — Über das Silbersalz vgl. CLAISEN, L. FISCHER, *B.* 21, 1136; ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 22 I, 739 Anm. 2.

α-Oxo-γ-oximino-α-phenyl-propan, Benzoylacetaldoxim $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 679)*. *B.* (Aus dem Natriumsalz .... (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 132); vgl. MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3339).

γ.γ-Bis-äthylmercapto-α-oxo-α-phenyl-propan, Benzoylacetaldehyd-diäthylmercaptal $C_{13}H_{18}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzoylacetaldehyd und Äthylmercaptan (KELBER, SCHWARZ, *B.* 45, 2487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46—47°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3. ***1¹.1³-Dioxo-1-propyl-benzol, β.γ-Dioxo-α-phenyl-propan, Benzylglyoxal*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Man läßt Benzylmagnesiumchlorid auf das Piperidid der Diäthoxyessigsäure einwirken, behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniumchlorid-Lösung und kocht das entstandene Diäthylacetal mit verd. Schwefelsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 18, 42). — Nadeln (aus Toluol oder Petroläther). F: 120—122°. 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 1000 Tln. Wasser. — Bei der Durchströmung einer überlebenden Hundeleber mit einer Lösung von Benzylglyoxal und Ammoniumbicarbonat entstehen d-β-Phenyl-milchsäure und l-Phenylalanin (?). Bei der Einw. von wäßr. Hundeleber-Extrakt entsteht d-β-Phenyl-milchsäure. Schicksal von Benzylglyoxal im Organismus: D., D., *J. biol. Chem.* 18, 46. — Das Bis-p-nitrophenylhydrazon schmilzt bei 275—278°.

4. ***1-Allyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Allyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_8O_2 = O:C_6H_3(:O)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

2-Allyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-2-allyl-phenol** $C_9H_9O_2N = O:C_6H_3(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(NO)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Zusatz von verd. Essigsäure zu einer wäßr. Lösung von o-Allyl-phenol-natrium und Natriumnitrit unter Eiskühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2202). Das Natriumsalz bildet sich bei der Einw. von Amylnitrit und Natriummethylat auf o-Allyl-phenol in Methanol bei Zimmertemperatur (CLAISEN, *A.* 418, 99). — Farblose oder schwach graugelbe Blättchen. F: 100—101° (unter Braunfärbung) (CL.), 99,5—100° (unter teilweiser Zersetzung) (J., H.). Leicht löslich in Alkohol (J., H.; CL.), ziemlich leicht in Äther, etwas löslich in siedendem Wasser (CL.), sehr wenig löslich in kaltem Toluol (J., H.). Löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit orangeroter Farbe (J., H.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Lösungsmitteln (CL.). Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid-Lösung (J., H.; CL.) oder mit Zinkstaub und Ammoniumcarbonat-Lösung (CL.) 4-Amino-2-allyl-phenol. — Gibt mit einer Lösung von Phenol in konz. Schwefelsäure eine olivgrüne Färbung (J., H.). — $NaC_9H_8O_2N + CH_4O$. Granatrote Krystalle (CL.).

5. ***1¹.2²-Dioxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 2-Formyl-phenylacetaldehyd*** $C_9H_8O_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$. Vgl. hierüber ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* 408, 334.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***1¹.1²-Dioxo-1-butyl-benzol, α.β-Dioxo-α-phenyl-butan, Äthylphenylglyoxal*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 680)*. *B.* Durch Überleiten von Phenylpropionylcarbinol über Kupfer bei 350° (MAILHE, *Bl.* [4] 15, 326). — Kp: 227—228°.

2. ***1¹.1³-Dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-butan, Benzoylaceton, ω-Acetyl-acetophenon*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 680)*. Benzoylaceton ist der Titration mit Brom zufolge in frisch bereiteten alkoh. Lösungen zu ca. 98% Monoenol, in gealterten alkoholischen Lösungen je nach der Temperatur zu 85% bis 95%, in alten methylalkoholischen Lösungen zu 84—92% Monoenol (K. H. MEYER, *A.* 380, 242; *B.* 45, 2859; M., WILLSON, *B.* 47, 835, 837). Keto-Enol-Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln bei 18°: M., *B.* 47, 830; vgl. a. SMEDLEY, *Soc.* 97, 1493. Benzoylaceton enolisiert sich überwiegend zu $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_3$ (SCHEIBER, HEROLD, *A.* 405, 318; vgl. *B.* 46, 1105).

B. Durch Einw. von Piperidin auf Phenyl-acetyl-acetylen und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und etwas verd. Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* 152, 1489; *A. ch.* [8] 29, 581). — *Darst.* Man setzt 4,6 g Natriumdraht oder Natriumspäne zu einem Gemisch von 30 g Äthylbenzoat, 15 g Aceton und 50 cm³ Äther, kühlt mit Wasser, erwärmt nach 1 Stde. einige

Minuten auf dem Wasserbad, filtriert das Natriumsalz ab, wäscht mit Äther, trocknet, löst in wenig Wasser und säuert mit verd. Schwefelsäure oder Essigsäure an (CHATTERJI, GHOSH, *Soc.* **113**, 446; vgl. indessen CLAISEN, *A.* **291**, 52). — F: 60° (A.). Lichtbrechung einer Lösung in Chloroform: SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1490. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, *Soc.* **103**, 89. — Benzoylaceton liefert bei der Ozonspaltung Benzoesäure (97% der Theorie) und Methylglyoxal sowie geringe Mengen CO_2 (SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1107; *A.* **405**, 318, 333). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.γ-Dioxy-α-phenyl-butan und geringere Mengen γ-Oxy-α-phenyl-butan und Diacetonalkohol (BAUER, *C. r.* **154**, 1093). Gibt in CS_2-Lösung beim langsamen Zugeben von Brom oder beim Einleiten von Bromwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2 + HBr$ (s. u.); beim raschen Zugeben von Brom entsteht ein gelbliches Öl, das an der Luft ein öliges Brombenzoylaceton hinterläßt (K. H. MEYER, *A.* **380**, 215). Beim Kochen von Natrium-benzoylaceton mit ca. $1^1/_4$ Mol Methyljodid in Methanol entsteht α-Methyl-α-benzoyl-aceton (DIECKMANN, *B.* **45**, 2686; **55**, 2479; v. AUWERS, *A.* **415**, 226); beim Zusatz von Natriumäthylat-Lösung zu einer siedenden Lösung von Benzoylaceton und Methyljodid erhält man Propiophenon als Hauptprodukt (v. AU., *B.* **45**, 997). Benzoylaceton liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung wenig [α-Methoxy-benzal]-aceton oder β-Methoxy-α-benzoyl-α-propylen (Syst. No. 749); als Hauptprodukt entsteht Propiophenon (v. AUWERS, *B.* **45**, 996; vgl. v. AU., *A.* **415**, 227; CLAISEN, *B.* **59**, 151). Gibt mit Äthylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton (PERATONER, *G.* **41** II, 651 Anm.). Benzoylaceton liefert mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol α-Acetyl-α.β-dibenzoyl-äthan (BODFORSS, *B.* **51**, 199). Gibt in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Benzalacetophenon ζ-Oxo-β.δ.ζ-triphenyl-α-hexylen-α-carbonsäure und 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), mit Cinnamalacetophenon ε-Oxy-α.ε-diphenyl-γ-phenacyl-α-hexylen-ζ-carbonsäure und reichliche Mengen Benzoesäure (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 564, 565). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 113. Benzoylaceton liefert mit Indandion-(1.3) und Chlorwasserstoff in Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2517) (SASTRY, GHOSH, *Soc.* **109**, 178). Gibt mit $^1/_2$ Mol Salicylaldehyd und Chlorwasserstoff in Methanol die Verbindung $C_{27}H_{20}O_3 + {}^1/_2H_2O$ (s. bei Salicylaldehyd, Syst. No. 744), mit 1 Mol Salicylaldehyd und Chlorwasserstoff in Methanol 2-Phenyl-3-acetyl-benzopyroxoniumchlorid und 2-Methyl-3-benzoyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2515) (CHATTERJI, GHOSH, *Soc.* **113**, 446). Natrium-benzoylaceton liefert mit Zimtsäurechlorid eine ölige Verbindung, die beim Behandeln mit rauchender Salzsäure ω-Cinnamoyl-acetophenon liefert (HIEMESCH, *B.* **47**, 116). Aus Natrium-benzoylaceton und o-Cyan-benzoylchlorid erhält man α-Benzoyl-α-[o-cyan-benzoyl]-aceton und 2-Benzoyl-indandion-(1.3)-imid-(1) (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3334). Zur Umsetzung von Natriumbenzoylaceton mit Phthalylchlorid (BÜLOW, KOCH, *B.* **37**, 579) vgl. SCHEIBER, *A.* **389**, 125; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1106; SCH., HOPFER, *B.* **53**, 906. Benzoylaceton gibt mit Thioharnstoff beim Erhitzen auf 170° 2-Mercapto-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin (v. MERKATZ, *B.* **52**, 879). Liefert mit 1 Mol Isatin-α-anil in siedendem Acetanhydrid 3-Oxo-2-[acetyl-benzoyl-methylen]-2.3-dihydro-indol (HERZOG, JOLLES, *B.* **48**, 1578).

Cl · C=O · C·C_6H_5 · CO · C=C · CH · CH_3 (?)

Verbindung $C_{10}H_{10}O_2 + HBr$. *B.* Aus Benzoylaceton in CS_2 bei langsamem Zusatz von Brom oder beim Einleiten von HBr (K. H. MEYER, *A.* **380**, 215). Krystalle. Zerfällt an der Luft in Benzoylaceton und HBr.

$Cu(C_{10}H_9O_2)_2$ *(S. 683)*. F: 191—192° (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1490; *A. ch.* [8] **29**, 581). Absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur aus Ammoniak-Gas 2 Mol NH_3 unter Grüngelbfärbung, bei —5° bis —20° 6(?) Mol NH_3 unter Blaufärbung (LEY, *B.* **47**, 2952). — $V(C_{10}H_9O_2)_3$. Dunkelbraune Blättchen (aus Benzol). F: 218—220° (MORGAN, MOSS, *Soc.* **103**, 87). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Absorptionsspektrum in Alkohol: M., M., *Soc.* **103**, 89. Geht an feuchter Luft in $VO(C_{10}H_9O_2)_2$ über. — $VO(C_{10}H_9O_2)_2$. Grüne Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 214—215° (M., M., *Soc.* **103**, 87). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Absorptionsspektrum in Alkohol: M., M., *Soc.* **103**, 89.

Benzoylaceton-imid bezw. **α-Oxo-γ-amino-α-phenyl-β-butylen, „Benzoylacetonamin"** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 683)*. Gibt mit α.β-Dichlor-diäthyläther 4¹-Chlor-2.4.6-trimethyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin (BENARY, *B.* **51**, 577).

Benzoylaceton-äthoxalylimid bezw. **α-Oxo-γ-äthoxalylamino-α-phenyl-β-butylen** $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylacetonamin und Äthoxalylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in absol. Äther (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 86). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°

bis 89°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Methanol und Eisessig, weniger in Petroläther und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol Oxalsäure-amid-phenylhydrazid.

3. ***1[3].1[4]-Dioxo-1-butyl-benzol, γ.δ-Dioxo-α-phenyl-butan, β-Phenäthyl-glyoxal*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO$. *B.* Aus dem Diäthylacetal (s. u.) beim Kochen mit 2%iger Schwefelsäure (Dakin, Dudley, *Soc.* **105**, 2461). — Zähe gelbe Flüssigkeit. Kp_{3-5}: 99—102°; der Dampf ist gelb. Schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Wird beim Aufbewahren hellfarbiger und zäher. Liefert beim Kochen mit 1n-Natronlauge α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure. — Das Bis-p-nitrophenylhydrazon schmilzt bei 269° (Zers.).

Diäthylacetal, δ.δ-Diäthoxy-γ-oxo-α-phenyl-butan $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-α-benzyl-acetessigsäureäthylester beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (Dakin, Dudley, *Soc.* **105**, 2461). — Kp_{3-5}: 135—137°.

4. ***α.γ-Dioxo-β-methyl-α-phenyl-propan, α-Benzoyl-propionaldehyd, α-Formyl-propiophenon*** bezw. ***α-Oxymethylen-propiophenon*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3){:}CH \cdot OH$ *(S. 685)*. *B.* {Das Natriumsalz entsteht .... (Claisen, Meyerowitz, *B.* **22**, 3277}; Reynolds, *Am.* **44**, 313); man reinigt das Keton durch Destillation unter vermindertem Druck (R.). — Kp_{25}: 155°. — Gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid α-Propyliden-propiophenon, bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck α-Benzal-propiophenon (R., *Am.* **44**, 316).

5. ***5.8-Dioxo-1.2.3.4.5.8-hexahydro-naphthalin, ar. Tetrahydro-α-naphthochinon*** $C_{10}H_{10}O_2 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH \end{array}$ *(S. 687)*. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem 5.8-Diamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Chromsäure (Green, Rowe, *Soc.* **113**, 961). — F: 55°.

5.6.7.8-Tetrahydro-α-naphthochinon-monoxim bezw. **8-Nitroso-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 4-Nitroso-ar. tetrahydro-α-naphthol** $C_{10}H_{11}O_2N = O{:}C_{10}H_{10}{:}N \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot NO$. Zur Konstitution vgl. Schroeter, *A.* **426**, 104; Rowe, Levin, *Soc.* **1927**, 530. — *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf ar. Tetrahydro-α-naphthol (Green, Rowe, *Soc.* **113**, 968). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163° (G., R.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Gibt beim Nitrieren 2.4-Dinitro-ar.tetrahydro-α-naphthol (G., R.). — Natriumsalz. Braune Nadeln (G., R.).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***1[1].1[3]-Dioxo-1-n-amyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-pentan, ω-Propionyl-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 687)*. *B.* Durch Einw. von Piperidin auf Phenyl-propionyl-acetylen und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallisierter Oxalsäure in Äther und etwas verd. Alkohol (André, *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581). Aus Äthylbenzoat und Methyläthylketon durch Einw. von frisch dargestelltem Natriumamid in Äther bei —10° (Michael, Hibbert, *A.* **390**, 72). — Kp_{14}: 145° (M., H.); Kp_{16}: 153—155° (A.). — Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natriumcarbonat bei Gegenwart von etwas Wasser in Äther Propionyl-dibenzoylmethan (M., H.). — $Cu(C_{11}H_{11}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 152° (A.).

2. ***1[1].1[4]-Dioxo-1-n-amyl-benzol, α.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan, ω-Acetonyl-acetophenon, Phenacylaceton, β-Acetyl-propiophenon*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 687)*. Siedet unter 12 mm Druck fast unzersetzt bei 162° (Blaise, *C. r.* **158**, 710). — Wird beim Kochen mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge nicht angegriffen; verharzt beim Kochen mit 20%iger äthylalkoholischer Kalilauge (B.). {Wird durch salzsaures Semicarbazid .... (B., M., F., *B.* **41**, 199)}; Finzi (*G.* **42** II, 362) erhielt bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol das bei 191° schmelzende Monosemicarbazon(?); ein nicht einheitliches käufliches Präparat lieferte eine bei 255—256° schmelzende Verbindung (Fi., *G.* **42** II, 362 Anm.).

Monoxim $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 687)*. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. Finzi, *G.* **42** II, 359. — F: 123°. Gibt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge Phenylcarbylamin und die Verbindung $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 1652).

Dioxim $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ *(S. 688)*. *B.* Aus dem Monoxim durch Umsetzung mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in alkal.

Lösung (FINZI, *G.* **42** II, 364). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.δ-Diamino-α-phenyl-pentan.

Monosemicarbazon (?) $C_{12}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$(?). Krystalle (aus Methanol). F: 191° (FINZI, *G.* **42** II, 362). Sehr wenig löslich außer in Eisessig.

3. ***1³.1⁴-Dioxo-1-n-amyl-benzol, γ.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan, Methyl-β-phenäthyl-glyoxal*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

α.β-Dibrom-γ.δ-dioxo-α-phenyl-pentan, Dibromid des Benzaldiacetyls $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldiacetyl und Brom in CS_2 bei 0° (DIELS, SHARKOFF, *B.* **46**, 1869). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 86°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

4. ***α.γ-Dioxo-β-methyl-α-phenyl-butan, α-Methyl-α-benzoyl-aceton, α-Acetyl-propiophenon*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Enthält der Titration mit Brom zufolge in frisch bereiteter alkoh. Lösung 6,4%, in 1%iger alkoh. Lösung nach Eintritt des Gleichgewichts ca. 9%, in 1%iger Hexanlösung ca. 11% Monoenol (DIECKMANN, *B.* **45**, 2687; vgl. D., *B.* **55**, 2479; v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 201).

a) Enolform $C_6H_5 \cdot C(OH):C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3):C(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von Methylbenzoylaceton (Gleichgewichtsgemisch, s. u.) in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung und Eintragen der Lösung des Natriumsalzes in kalte verdünnte Schwefelsäure (DIECKMANN, *B.* **45**, 2687). Aus dem Kupfersalz des Methylbenzoylacetons durch Schütteln mit Salzsäure und Ligroin (D., *B.* **45**, 2688). — Krystalle. F: 45—50°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. — Zerfließt beim Aufbewahren und geht in das Gleichgewichtsgemisch über; der Übergang wird durch Spuren von Alkalien beschleunigt. Gibt mit Eisenchlorid sofort intensive Blaufärbung.

b) Gleichgewichtsgemisch. Enolgehalt und Überführung in die Enolform s. o. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetons und ca. 1¹/₄ Mol Methyljodid in siedendem Methanol (DIECKMANN, *B.* **45**, 2686; **55**, 2479). — Fast farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei Abkühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch nicht (D.). Kp_{20}: 150—152° (D.). Molekularrefraktion: v. AUWERS, *A.* **415**, 226; v. AU., JACOBSEN, *A.* **426**, 203. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine blaue Färbung, die sich allmählich vertieft (D.).

$Cu(C_{11}H_{11}O_2)_2$. Graugrünes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 230° (D.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, leicht in Chloroform.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***1¹.1³-Dioxo-1-n-hexyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-hexan, ω-Butyryl-acetophenon*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 689)*. *B.* Durch Einw. von Piperidin auf Phenyl-butyryl-acetylen und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und etwas verd. Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581). — Kp_{14}: 165—166°. — $Cu(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 132°.

2. ***1¹.1⁵-Dioxo-1-n-hexyl-benzol, α.ε-Dioxo-α-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von ε-Oxy-α-oxo-α-phenyl-hexan mit verd. Chromschwefelsäure bei 50—60° (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1364). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, schwer in kaltem Petroläther.

Dioxim $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 135° (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1365). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser.

3. ***α.γ-Dioxo-β-äthyl-α-phenyl-butan, α-Äthyl-α-benzoyl-aceton*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 689)*. Enthält zufolge der Titration mit Brom in unverdünntem Zustand ca. 3%, in 1%iger Lösung in absol. Alkohol ca. 7%, in Hexan ca. 9% Monoenol (DIECKMANN, *B.* **45**, 2688).

a) Enolform $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5):C(OH) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot C(OH):C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle. F: 32° (D., *B.* **45**, 2688). Gleicht im Verhalten der Enolform des α-Methyl-α-benzoylacetons (s. o.).

b) Gleichgewichtsgemisch. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons (D., *B.* **45**, 2688). — Öl. Kp_{20}: 155—157°.

$Cu(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Graugrünes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 220°.

4. *1¹.3¹-Dioxo-1.3-dipropyl-benzol, 1.3-Diacetonyl-benzol* $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$.

4.6-Dinitro-1.3-diacetonyl-benzol $C_{12}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-bis-[α-acetessigsäureäthylester] durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zusatz von Wasser (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 107). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 174—175° (Zers.).

6. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_2$.

1. *1³.1⁵-Dioxo-1-n-heptyl-benzol, γ.ε-Dioxo-α-phenyl-heptan, α-Benzyl-α'-propionyl-aceton* $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ε-Oxo-γ-piperidino-α-phenyl-γ-heptylen durch Behandlung mit einer Lösung von krystallisierter Oxalsäure in Äther und etwas verd. Alkohol (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 581). — Kp_{13}: 166°. D^0: 1,0460. — $Cu(C_{13}H_{15}O_2)_2$. Blaue Krystalle. F: 168°.

2. *δ.ζ-Dioxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan, ω-Isovaleryl-acetophenon* $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 690)*. *B.* Aus Phenyl-isovaleryl-acetylen durch Umsetzung mit Diäthylamin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und etwas verd. Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581). — Kp_{15}: 166—167°. — $Cu(C_{13}H_{15}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 105—106°.

3. *β.ζ-Dioxo-δ-phenyl-heptan* $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β.ζ-Dioxo-δ-phenyl-γ-heptylen durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 223). — Prismen (aus Alkohol). F: 61—62°.

4. *2¹.4¹-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-diäthyl-benzol, eso-Diacetyl-mesitylen* $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot CH_3)_2$.

eso-Bis-chloracetyl-mesitylen $C_{13}H_{14}O_2Cl_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot CH_2Cl)_2$ *(S. 690)*. F: 134—135° (KUNCKELL, *C.* **1913** I, 1770).

Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ oder $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br_5$ *(S. 691)*. Vgl. dazu KUNCKELL, *C.* **1913** I, 1770.

eso-Brom-eso-bis-chloracetyl-mesitylen $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br = (CH_3)_3C_6Br(CO\cdot CH_2Cl)_2$ *(S. 691)*. Vgl. dazu KUNCKELL, *C.* **1913** I, 1770.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O_2$.

1. *1¹.1³-Dioxo-1-n-octyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-octan, ω-n-Capronyl-acetophenon* $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$ *(S. 691)*. *B.* Aus Phenyl-n-capronyl-acetylen durch Einw. von Piperidin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und etwas verd. Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 581). — F: 20°. Kp_{20}: 189—190°. — $Cu(C_{14}H_{17}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 109—110°.

2. *γ.ε-Dioxo-β.β-dimethyl-ζ-phenyl-hexan, Trimethylacetyl-phenylacetyl-methan, Phenylacetyl-pinakolin* $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Zusatz von Natrium zu einer Lösung von Phenylessigsäureäthylester und Methyl-tert.-butyl-keton in Äther (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1702). Bei der Einw. von Natriummethylat auf 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetyl-cyclopropan in Methanol (K., R., *Am. Soc.* **41**, 1701). — Nadeln (aus Methanol). F: 44°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure und Trimethylessigsäure, bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Phenylessigsäure und Trimethylessigsäure. Liefert mit Hydroxylamin 3-tert.-Butyl-5-benzyl-isoxazol und 5-tert.-Butyl-3-benzyl-isoxazol. Gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$ oder $(CH_3)_3CO\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1625). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefrote Färbung.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O_2$.

1. *ζ.ϑ-Dioxo-γ-methyl-ϑ-phenyl-octan* $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen.

Rechtsdrehende Form, α-d-Amyl-α'-benzoyl-aceton. *B.* Aus rechtsdrehendem 3-Methyl-heptanon-(6) und Benzoesäureäthylester bei Gegenwart von frisch dargestelltem Natriumamid in Äther (WILD, *A.* **414**, 121). — Grünlichgelbes Öl. Kp_{10}: 180°; $Kp_{0,1}$: 106—107°. D_4^{20}: 1,005. $[\alpha]_D^{20}$: +9,41° (unverd.), +6,87° (in Benzol; p = 10), +8,93° (in 10%iger Natronlauge; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer Lösungen: W., *A.* **414**, 122. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine blutrote Färbung.

2. *α.γ-Dioxo-β.β.δ.δ-tetramethyl-α-phenyl-pentan, Pentamethyl-benzoyl-aceton* $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pentamethylaceton durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol und Behandlung der Natriumverbindung mit Benzoylchlorid, neben dem Benzoat des 2.2.4-Trimethyl-penten-(3)-ols-(3) (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 147). — Krystalle. F: 35°. Kp_{16}: 158°.

Monoxim $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. F: 178° (H., B., *C. r.* **153**, 148).

9. $2^1.4^1$-Dioxo-1.2.3.4.5-pentaäthyl-benzol, 1.3.5-Triäthyl-2.4-diacetyl-benzol $C_{16}H_{22}O_2 = (C_2H_5)_3C_6H(CO \cdot CH_3)_2$.

1.3.5-Triäthyl-2.4-bis-chloracetyl-benzol $C_{16}H_{20}O_2Cl_2 = (C_2H_5)_3C_6H(CO \cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 1.3.5-Triäthyl-benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, *C.* **1913** I, 1770). — Tafeln (aus Äther). F: 71—72°. — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 1.3.5-Triäthyl-2.4-bis-[α.β-dichlor-vinyl]-benzol.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{30}O_2$.

1. *α-Dieucarvelon* $C_{20}H_{30}O_2$ *(S. 692).* Besitzt nach (WALLACH (*A.* **403**, 105) vielleicht die nebenstehende Formel. — *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von Eucarvon vgl. WALLACH, *A.* **403**, 102. — Krystalle

```
OC·CH(CH3)·CH—CH·CH(CH3)·CO
H2C        CH—CH          CH2   (?)
(CH3)2C————CH—CH————————C(CH3)2
```

(aus Alkohol). F: 177—178°. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium nicht reduziert. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol eine Dioxyverbindung $C_{20}H_{34}O_2$ (s. u.). Reagiert mit Brom in Eisessig unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Dieucarvelon mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **403**, 104). — Krystalle (aus Methanol). F: 241—242°. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid unter vermindertem Druck einen gelblichen, nach Cedernholzöl riechenden, leicht verharzenden Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$.

Dioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:N \cdot OH)_2$. F: 260° (Zers.) (WALLACH, *A.* **403**, 103). Sehr wenig löslich.

2. *β-Dieucarvelon* $C_{20}H_{30}O_2$ *(S. 692).* Besitzt nach WALLACH (*A.* **403**, 105) vielleicht die oben bei α-Dieucarvelon angegebene Formel. — *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von Eucarvon vgl. W., *A.* **403**, 102. — F: 140—142°. — Wird durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium nicht reduziert. Reagiert mit Brom in Eisessig unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

3. *Bis-[3-oxo-2.5.5-trimethyl-cycloheptеn-(6)-yl] (?), γ-Dieucarvelon*

```
             ┌        CH2·CO·CH·CH3 ┐
C20H30O2 =   │(CH3)2C<               │
             └        CH:CH·CH———   ┘2
```

(?) *(S. 692).* Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **403**, 105. — *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von Eucarvon vgl. W., *A.* **403**, 102. — F: 128°. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Aceton-Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium Tetrahydro-γ-dieucarvelon (S. 336). Liefert mit Brom in Eisessig γ-Dieucarvelon-tetrabromid (S. 336).

4. *3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropenyl-dicyclohexyl, α-Dicarvelon* $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 692).* Linksdrehende Form. *B.* Neben einem rechtsdrehenden Strukturisomeren vom Schmelzpunkt 149—150° (S. 372) bei der elektrolytischen Reduktion von d-Carvon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge an Bleikathoden (LAW, *Soc.* **101**, 1028). —

```
      CH3             CH3
OC<CH>CH—HC<CH>CO
H2C<CH>CH2 H2C<CH>CH2
  CH3·C:CH2     CH2:C·CH3
```

F: 148—149° (WALLACH, *A.* **381**, 69; **403**, 97), 150—151° (L.). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Aceton Tetrahydro-α-dicarvelon (S. 337) (W.).

Dioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:N \cdot OH)_2$ *(S. 693).* Das Oxim aus linksdrehendem α-Dicarvelon schmilzt bei 228° (LAW, *Soc.* **101**, 1028).

5. *β-Dicarvelon* $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 693).* Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium nicht reduziert (WALLACH, *A.* **403**, 101).

```
      CH3             CH3
OC<CH>CH—HC<CH>CO
H2C<CH>CH  HC<CH>CH2
(CH3)2C——┘   └——C(CH3)2
```

6. ***Bis-[3-oxo-2-methyl-5-isopropyl-cyclohexen-(4)-yl], γ-Dicarvelon*** $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 693)*. Linksdrehende Form aus linksdrehendem α-Dicarvelon. F: 127° (WALLACH, *A*. **403**, 101). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in Aceton Tetrahydro-α-dicarvelon (S. 337).

Dioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:N\cdot OH)_2$. F: 178—179° (WALLACH, *A*. **403**, 101).

7. ***Rechtsdrehendes Dicarvelon*** $C_{20}H_{30}O_2$ ***vom Schmelzpunkt 149—150°***. *B*. Neben linksdrehendem α-Dicarvelon bei der elektrolytischen Reduktion von d-Carvon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge an Bleikathoden (LAW, *Soc*. **101**, 1028). — F: 149—150°.

Dioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:N\cdot OH)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—173° (LAW, *Soc*. **101**, 1028). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

8. ***Bis-{2-oxo-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(3)}, Dicampheryl, Dicampher und Isodicampher*** $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel.

a) ***Linksdrehendes Dicampheryl, Di-d-campher, Dicampher*** $C_{20}H_{30}O_2$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO & OC\\ | & |\\ CH-HC\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$ *(S. 693)*. *B*. {Durch Reduktion von Dicamphochinon ..... *G*. **23** II, 326}; CASTELLANA, FERRERO, *G*. **40** II, 489). — F: 161°.

Dicampherdioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = \left[C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ |\\ CH-\end{smallmatrix}\right]_2$. *B*. Durch Einw. von Hydroxylamin in Methanol auf Pernitrosodicampher in Benzol (CASTELLANA, FERRERO, *G*. **40** II, 489). — Existiert in 2 Formen. Die höherschmelzende Form bildet Flocken (aus Alkohol oder Xylol). Schmilzt gegen 275—280°. Sehr wenig löslich. Die niedrigerschmelzende Form bildet Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). Schmilzt gegen 240° (Zers.). Leicht löslich. — Gibt mit Natriumnitrit und Essigsäure Pernitrosodicampher.

„Pernitrosodicampher" $C_{20}H_{30}O_4N_4$ *(S. 694)*. *B*. Durch freiwillige Zersetzung des Silbersalzes von Pernitrosocampher (ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 42). Durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf Dicampherdioxim (C., F., *G*. **40** II, 490). — F: 168° (Zers.) [1]) (A., C., F.). Gibt bei der Einw. von Alkalien das Monoimid des Dicamphochinons (S. 384) (C., F.). Liefert mit Hydroxylamin Dicampherdioxim (s. o.), mit Hydrazinhydrat Dicamphochinonazin (Syst. No. 3485) (C., F.).

b) ***Rechtsdrehendes Dicampheryl, Isodicampher*** $C_{20}H_{30}O_2$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO & OC\\ | & |\\ CH-HC\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$. *B*. Bei 72-stdg. Erhitzen von d-Campher mit Natriummethylat-Lösung unter Druck auf 100° (GUERBET, *C. r*. **166**, 1050; *C*. **1919** I, 730). — Rhomboeder oder sechseckige Tafeln von schwachem campherähnlichem Geruch (aus Alkohol). F: 196°. Sublimiert unterhalb 200° fast unverändert. $[\alpha]_D^{18}$: = +64° 54′ (in absol. Alkohol; c = 15). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzin. — Wandelt sich bei 250° langsam in Campher um. Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Camphersäure. Liefert mit 2 Mol Brom in CS_2 das Tetrabromid $C_{20}H_{30}O_2Br_4$ (rote Prismen), das beim Aufbewahren oder bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in Bromisodicampher und Dibromisodicampher übergeht; Dibromisodicampher entsteht auch beim Erhitzen von Isodicampher mit 2 Mol Brom auf 100°.

Monoxim $C_{20}H_{31}O_2N = C_{20}H_{30}O:N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (G., *C. r*. **166**, 1051; *C*. **1919** I, 730).

Dioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:N\cdot OH)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 235° (G., *C. r*. **166**, 1051; *C*. **1919** I, 730). In Alkohol schwerer löslich als das Monoxim.

Bromisodicampher $C_{20}H_{29}O_2Br$. *B*. Bei der spontanen Zersetzung des aus Isodicampher und 2 Mol Brom in CS_2 entstehenden Tetrabromids (G., *C. r*. **166**, 1051; *C*. **1919** I, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

Dibromisodicampher $C_{20}H_{28}O_2Br_2$. *B*. Durch Erhitzen von Isodicampher mit 2 Mol Brom auf 100° im Rohr (G., *C. r*. **166**, 1051; *C*. **1919** I, 730). Bei der spontanen Zersetzung des aus Isodicampher und 2 Mol Brom in CS_2 entstehenden Tetrabromids (G.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132°.

[1]) Der vom inaktiven Campher abgeleitete Pernitrosodicampher schmilzt bei 163° (C., F., *G*. **40** II, 486).

11. α.β-Di-[campheryl-(3)]-äthan $C_{22}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \qquad\qquad OC-C(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \qquad\qquad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC-CH-\!\!-CH_2 \end{array}$$

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxymethyl-campher mit Natrium ohne Lösungsmittel oder in trockenem oder besser in wasserhaltigem Benzol (RUPE, AKERMANN, *Helv.* **2**, 224). Beim Kochen von 3-Methylen-campher mit Natrium in Benzol, zweckmäßig bei Gegenwart von etwas Wasser, oder in Toluol (R., A., *Helv.* **2**, 226). Bei der Einw. von Natrium auf 3-Brommethyl-campher in Äther (R., A., *Helv.* **2**, 227). Bei diesen Reaktionen entstehen meist geringe Mengen der höherschmelzenden Form; beim Kochen von 3-Oxymethyl-campher oder 3-Methylen-campher mit Natrium in feuchtem Benzol tritt die höherschmelzende Form nicht auf (R., A., *Helv.* **2**, 223). — Prismen (aus Alkohol). F: 209—211°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzin und Äther, leicht in Eisessig.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. Zur Gewinnung der höherschmelzenden Form kocht man 3-Oxymethyl-campher, 3-Brommethyl-campher oder besser 3-Methylen-campher mit Natrium in trockenem Benzol, schüttelt das Reaktionsprodukt längere Zeit mit kaltem Benzin und krystallisiert den Rückstand aus Ligroin und zweimal aus Eisessig um (R., A., *Helv.* **2**, 225, 226). — Prismen. F: 258—259°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzin und Benzol.

12. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{44}O_2$. Dioxo-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, s. bei diesen, *Hptw.* Syst. No. 4729b und 4729c.

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_6O_2$.

1. *α.γ-Dioxo-γ-phenyl-α-propylen* $C_9H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CO$.

α.α-Dimercapto-γ-oxo-γ-phenyl-α-propylen, [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton $C_9H_8OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(SH)_2$. *B.* Entsteht beim Erwärmen von Acetophenon mit Schwefelkohlenstoff, Kaliumhydroxyd und einer geringen Menge Wasser auf dem Wasserbad (KELBER, *B.* **43**, 1255). — Goldgelbe Blättchen (aus Äther-Petroläther). F: 63—64°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und kaltem Petroläther; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, schwer in Alkalicarbonat- und Alkaliacetat-Lösungen (K.). — Beim Erhitzen auf 100° entsteht eine sehr geringe Menge der Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C\!\!<\!\!{S \atop S}\!\!>\!\!C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2769); in guter Ausbeute entsteht diese Verbindung beim Erhitzen des Blei- oder Quecksilbersalzes (s. u.) in hochsiedenden Lösungsmitteln (K., SCHWARZ, *B.* **45**, 142, 143). Bei Oxydation mit Ammoniumpersulfat in verd. Natronlauge erhält man die Verbindung $C_{18}H_{12}O_2S_3$ (s. u.) (K.). Die gleiche Verbindung entsteht bei Einw. von Jod und nachfolgendem Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus höhersiedenden Lösungsmitteln (K.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150—160° entstehen Ammoniumrhodanid und Acetophenon (K.). Durch Einw. von kalter 40%iger Natronlauge erhält man Benzoesäure (K.). [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton liefert beim Erwärmen mit Äthylenbromid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C\!\!<\!\!{S\cdot CH_2 \atop S\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2743); analog verläuft die Reaktion mit Trimethylenbromid (K., SCH., *B.* **44**, 1698). Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad oder bei längerer Einw. von Anilin bei Zimmertemperatur entsteht [β-Mercapto-β-anilino-vinyl]-phenyl-keton(?) (Syst. No. 1604); durch Kochen mit Anilin erhält man Benzanilid (K.). — Alkalisalze. Orangerot. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K., *B.* **43**, 1252). — $Hg(C_9H_7OS_2)_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Toluol) (K., SCH., *B.* **45**, 143). Färbt sich bei 130—140° dunkel, schmilzt unter Zersetzung bei 185—190°. Löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln. — $PbC_9H_6OS_2$. Rotbraunes Pulver (K., SCH., *B.* **45**, 142).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_2S_3$. *B.* Durch Oxydation von [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton mit Ammoniumpersulfat in verd. Natronlauge oder durch Einw. von Jod auf [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton und nachfolgendes Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus höhersiedenden Lösungsmitteln (KELBER, *B.* **43**, 1254, 1259). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol oder Tetrachloräthan). F: 206—207°. Schwer löslich in Benzol, Eisessig und Essigester, sehr wenig in Äther, Chloroform, Aceton und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Dimethyläther $C_{11}H_{12}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton, Methyljodid und Natriummethylat in siedendem Methanol (KELBER, *B.* 43, 1256). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester-Petroläther). F: 93—94°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. — Durch Einw. von ca. 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung entsteht [α-Brom-β.β-bis-methylmercapto-vinyl]-phenyl-keton; bei Einw. von 2 Mol Brom in Benzol entsteht ein rotes, sehr unbeständiges Produkt, das spontan unter Bromwasserstoff-Abspaltung ebenfalls [α-Brom-β.β-bis-methylmercapto-vinyl]-phenyl-keton liefert (K., *B.* 43, 1254, 1258).

Monobenzyläther $C_{16}H_{14}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(SH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton, 1 Mol Benzylchlorid und Natriumalkoholat in Alkohol auf dem Wasserbad (KELBER, *B.* 43, 1256). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in Essigester, Äther und Benzol, löslich in Petroläther; sehr leicht löslich in Alkalien.

Dibenzyläther $C_{23}H_{20}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton, Benzylchlorid und Natriumalkoholat in Alkohol (KELBER, *B.* 43, 1256). — Gelbe Nadeln. F: 113°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Petroläther.

[α-Brom-β.β-bis-methylmercapto-vinyl]-phenyl-keton $C_{11}H_{11}OBrS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von ca. 1 Mol Brom auf den Dimethyläther des [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-ketons in Eisessig unter Kühlung (KELBER, *B.* 43, 1258). Entsteht auch durch spontane Zersetzung der roten, aus dem Dimethyläther des [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-ketons und 2 Mol Brom in Benzol entstehenden Verbindung (K., *B.* 43, 1254). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 52,5—53,5°. Sehr leicht löslich. — Läßt sich nur bei Licht- und Luftabschluß unverändert aufbewahren.

2. ***1.2-Dioxo-hydrinden, Indandion-(1.2), α.β-Diketo-hydrinden*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-inden, Inden-(1)-ol-(2)-on-(3)*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle CO$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle C\cdot OH$. *B.* Man verseift 2-Oximino-hydrindon-(1) mit konz. Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 101, 234). — Goldgelbe Tafeln (aus Benzol oder Äther). F: 95—115°. Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol zu fast farblosen Lösungen, leicht löslich in Chloroform mit tiefgelber Farbe, schwer löslich in anderen Flüssigkeiten. Ist mit tiefgrüner Farbe löslich in siedendem Wasser. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in schwach salzsaurer methylalkoholischer Lösung zu Homophthalsäure oxydiert. Reagiert in salzsaurer Lösung mit Resorcin. Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N \\ \vdots \\ CH_2-C:N \end{matrix}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 3489). — Die farblose Lösung in Natronlauge wird bei Zimmertemperatur schnell braunrot, beim Kochen erst violett, dann dunkelrot. Durch Natriumcarbonat wird die wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur olivgrün, beim Kochen tiefblau. Die schwachgelbe Lösung in Schwefelsäure wird bei Zusatz von Indol-carbonsäure-(2) blutrot. Thiophenhaltiges Benzol färbt die schwefelsaure Lösung erst blutrot, dann grünbraun. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 230—235°.

β-Oxim, 2-Oximino-hydrindon-(1) $C_9H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle C:N\cdot OH$ *(S. 694)*. *B.* Aus α.β-Diketo-hydrinden und Hydroxylamin (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 101, 235). — Bei der *Darst.* nach GABRIEL, STELZNER (*B.* 29, 2604) wird die Ausbeute vergrößert, wenn man bei 70° arbeitet (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* 47, 2931 Anm. 1). — Krystalle (aus Benzol). Sintert bei 200°, schmilzt bei 215° (P., R., R.). — Liefert in Gegenwart von Formaldehyd bei allmählichem Zusatz von konz. Salzsäure α.β-Diketo-hydrinden (P., R., R.); bei Einw. von überschüssiger konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd unter Kühlung entsteht eine geringe Menge der Verbindung $C_8H_6O_2$ (s. u.) (ST., B., *B.* 47, 2931).

Verbindung $C_8H_6O_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Einwirkung von überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf 2-Oximino-hydrindon-(1) in Gegenwart von Formaldehyd unter Eiskühlung (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* 47, 2931). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°. — Schwer löslich in kalten Alkalien mit gelber Farbe, leicht in warmen Alkalien mit violetter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

β-Semicarbazon $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). Färbt sich bei 225° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 230—233° (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 101, 235).

x-Nitro-indandion-(1.2) $C_9H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>CO$ [1]). *B.* Aus x-Nitro-2-oximino-hydrindon-(1) durch Verseifung mit rauchender Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd bei 60—70° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1280). — Dunkelbraune krystalline Masse. Schwärzt sich beim Erhitzen. Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

x-Nitro-2-oximino-hydrindon-(1) $C_9H_6O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>C:N\cdot OH$ [1]). *B.* Aus x-Nitro-hydrindon-(1) [1]) *(Hptw., Bd. VII, S. 363)* in Alkohol durch Einw. von Amylnitrit und Salzsäure bei 50° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1279). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe.

3. ***1.3-Dioxo-hydrinden, Indandion-(1.3), α.γ-Diketo-hydrinden*** bezw. ***1-Oxy-3-oxo-inden, Inden-(1)-ol-(1)-on-(3), Oxyindon*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH_2$ bezw. $C_6H_4<^{CO}_{C(OH)}>CH$ *(S. 694)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Indandion-(1.3)-aldehyd-(2) mit 20%iger Salzsäure (WOLFF, *A.* **399**, 285). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 130—131° (W.). — Umsetzung mit o-Xylylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat: FECHT, *B.* **40**, 3890; RADULESCU, *C.* **1912** II, 1363; **1924** I, 2249; *Bl.* [4] **37**, 916. Läßt sich mit Dimethylsulfat und Alkali nicht methylieren (NOTO, *G.* **45** II, 130). α.γ-Diketo-hydrinden kondensiert sich mit Resorcylaldehyd in alkoh. Kalilauge zu 1.3-Dioxo-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrinden, in methylalkoholischer Salzsäure zu der Verbindung I (Syst. No. 2537); analog verlaufen die Reaktionen mit Salicylaldehyd

I. II. III.

und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in alkalischer bezw. saurer Lösung (SASTRY, GHOSH, *Soc.* **107**, 1442). Durch Einw. von Acetylaceton in methylalkoholischer Salzsäure erhält man die Verbindung II (Syst. No. 2513); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylaceton; mit α-Phenylacetessigsäurenitril in methylalkoholischer Salzsäure entsteht die Verbindung III (Syst. No. 2538) (S., GH., *Soc.* **109**, 177). α.γ-Diketo-hydrinden liefert beim Kochen mit Phthalsäurediäthylester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung α.γ-Diketo-β-benzoyl-hydrinden und eine geringe Menge Bindon (Syst. No. 704) (DAS, GH., *Am. Soc.* **41**, 1223). Gibt mit p-Nitrosodimethylanilin in heißem Alkohol Indantrion-(1.2.3)-[p-dimethylamino-anil]-(2) (RUHEMANN, *Soc.* **99**, 796). Beim Erwärmen mit Bernsteinsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 50° entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{12}O_3$ (Krystalle aus Nitrobenzol; schmilzt nicht bis 316°); unter gleichen Bedingungen erhält man mit Benzoesäureanhydrid eine Verbindung $C_{25}H_{12}O_3$ (goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol; schmilzt oberhalb 320°), mit Phthalsäureanhydrid ebenfalls eine Verbindung $C_{25}H_{12}O_3$ (Blättchen aus Nitrobenzol; F: 320° unkorr.) (D., GH.). Gibt mit Isatin in heißer Natronlauge die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3366) (NOELTING, HERZBAUM, *B.* **44**, 2587). Gibt mit Isatin-α-anil die Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3237) (FELIX, FRIEDLÄNDER, *M.* **31**, 61). — Überführung in Azofarbstoffe: BASF, D. R. P. 241723, 248010; *C.* **1912** I, 179; II, 215; *Frdl.* **10**, 927, 929.

2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden, 2.2-Dichlor-indandion-(1.3), β.β-Dichlor-α.γ-diketo-hydrinden $C_9H_4O_2Cl_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ *(S. 696)*. *B.* Man erwärmt Triketohydrindenhydrat mit einem Gemisch aus PCl_5 und $POCl_3$ (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 2030). — Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 311.

2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden, 2.2-Dibrom-indandion-(1.3), β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2$ *(S. 698)*. *B.* Man kocht {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure mit überschüssigem Bromwasser (SCHOLL, ZINCKE, *B.* **52**, 1160). — Sublimiert bei langsamem Erhitzen unter geringer Zersetzung (SCH., Z.). Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 311. — Bei

[1]) Zur Konstitution und Einheitlichkeit dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1475.

raschem Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht unter Brom-Abspaltung ein rotes Sublimat (9.10-Dioxy-naphthacenchinon?) (SCH., Z.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***1³.1⁴-Dioxo-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, γ.δ-Dioxo-α-phenyl-α-butylen, Styrylglyoxal, Cinnamoylformaldehyd*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHO$.

Styrylglyoxal-aldoxim, Oximinomethyl-styryl-keton, α'-Isonitroso-α-benzalaceton $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 699)*. *B.* {Aus Benzalaceton mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* **22**, 529)}; vgl. dazu FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1768). — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure Amino-methyl-styryl-keton (F., R.).

2. ***4¹.4³-Dioxo-1-methyl-4-allyl-benzol, α.γ-Dioxo-γ-p-tolyl-α-propylen*** $C_{10}H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CO$.

α.α-Dimercapto-γ-oxo-γ-p-tolyl-α-propylen, [β.β-Dimercapto-vinyl]-p-tolyl-keton $C_{10}H_{10}OS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(SH)_2$. *B.* Entsteht beim Erwärmen von Methyl-p-tolyl-keton mit Schwefelkohlenstoff, Kaliumhydroxyd und einer geringen Menge Wasser auf dem Wasserbad (KELBER, SCHWARZ, *B.* **44**, 1694). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 84° bis 85°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther; löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, schwer löslich in Sodalösung und Natriumacetat-Lösung. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 125° entsteht p-Toluylsäure. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak im Rohr bei 140° erhält man Ammoniumrhodanid und Methyl-p-tolyl-keton. Alkoholische Salzsäure liefert bei 125° im Rohr Äthylmercaptan und Methyl-p-tolyl-keton. Beim Erwärmen mit Anilin auf 60° entsteht [β-Mercapto-β-anilino-vinyl]-p-tolyl-keton (?) (Syst. No. 1604); daneben entsteht, hauptsächlich bei längerem Erhitzen, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 192,5—193° (rote Nadeln; enthält Schwefel und Stickstoff; liefert beim Erhitzen Phenylsenföl; beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Anilin).

Dimethyläther $C_{12}H_{14}OS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [β.β-Dimercapto-vinyl]-p-tolyl-keton, Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (KELBER, SCHWARZ, *B.* **44**, 1695). — Hellgelbe Nadeln. F: 104—105°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Dibenzyläther $C_{24}H_{22}OS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus [β.β-Dimercapto-vinyl]-p-tolyl-keton, Benzylbromid und Natriummethylat in Methanol (KELBER, SCHWARZ, *B.* **44**, 1695). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 111,5—112,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Ligroin.

3. ***1.3-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}\rangle$ [Strukturformel: Benzolring mit CO—CH₂—CO—CH₂].

2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{10}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4\langle{}^{CO-CCl_2}_{CCl_2\cdot CO}\rangle$ *(S. 702)*. F: 88—90° (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1962).

2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{10}H_5O_2Br_3 = C_6H_4\langle{}^{CO-CHBr}_{CBr_2\cdot CO}\rangle$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 8 Atomen Brom auf 1 Mol Naphthoresorcin in Wasser (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1960). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin oder Ligroin). Zersetzt sich bei 85°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Benzin und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid das Diacetat des 2.4-Dibrom-1.3-dioxy-naphthalins.

4. ***2.3-Dioxo-1-methyl-hydrinden, 1-Methyl-indandion-(2.3), β.γ-Diketo-α-methyl-hydrinden*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CO}\rangle CO$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf 3-Oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden in Gegenwart von Formaldehyd, neben anderen Produkten (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3048; vgl. dazu STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* **47**, 2926). — Wurde nicht rein erhalten. — Gibt mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung 1-Methyl-1-benzoyl-indandion-(2.3) und 2-[α-Benzoyl-äthyl]-phenylglyoxylsäure (v. B., K.).

3-Oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CO}\rangle C:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxo-1-methyl-hydrinden und Amylnitrit in alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3045). — Gelbstichige Krystalle (aus Benzol). F: 130° (v. BR., K.); sintert bei raschem

Erhitzen bei 100—105° und ist bei 115—118° größtenteils geschmolzen; beginnt beim langsamen Erhitzen bei 132° zu sintern und schmilzt bei 135° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* 47, 2928). Löslich in Alkali mit gelber Farbe (v. BR., K.). — Gibt beim Verseifen mit konz. Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd unter Eiskühlung die Verbindung $C_9H_8O_2$ und die Verbindung $C_9H_{10}O_3$ (s. u.) (ST., B.); nach v. BR., K. (*B.* 46, 3048; vgl. ST., B., *B.* 47, 2926) entsteht hierbei 2.3-Dioxo-1-methyl-hydrinden.

Verbindung $C_9H_8O_2$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ (s. u.) durch Verseifung von 3-Oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden mit konz. Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd unter Kühlung (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* 47, 2929). — Krystalle (aus Benzol). F: 170—172°. Schwer löslich in Benzol und heißem Methanol, unlöslich in CS_2 und Petroläther. — Löst sich in Alkalien in der Kälte sehr langsam, bei schwachem Erwärmen sofort mit violetter Farbe, die allmählich in Gelb übergeht; beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure scheidet sich eine bei 220° unter Zersetzung schmelzende Verbindung aus. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Phthalsäure. Liefert mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung die Verbindung $C_{23}H_{16}O_4$ (s. u.).

Verbindung $C_9H_{10}O_3$. *B.* s. o. bei der Verbindung $C_9H_8O_2$. — Schwach rötliche Krystalle (aus Benzol). F: 119—120° (ST., B., *B.* 47, 2929). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Äther, heißem Benzol und heißem Alkohol; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. Löst sich in kalten Alkalien leicht mit violetter Farbe, die allmählich in Gelb übergeht. — Gibt mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung die Verbindung $C_{23}H_{16}O_4$ (s. u.). Beim Erwärmen mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Färbung.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_4 = C_9H_6(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_9H_8O_2$ oder der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* 47, 2930). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°.

Disemicarbazon des 1-Methyl-indandions-(2.3) $C_{12}H_{14}O_2N_6 = CH_3\cdot C_9H_5(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Gelblicher Niederschlag. F: 267° (Zers.) (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 3048). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

5-Chlor-2.3-dioxo-1-methyl-hydrinden, 5-Chlor-1-methyl-indandion-(2.3) $C_{10}H_7O_2Cl = C_6H_3Cl<\!\!{CH(CH_3) \atop CO}\!\!>CO$. *B.* Entsteht beim Erwärmen von 5-Chlor-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden mit Salzsäure und Formaldehyd auf 50° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1275). — Glasartige feste Masse. Schmilzt unscharf zwischen 30° und 40°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

5-Chlor-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden $C_{10}H_8O_2NCl = ClC_6H_3<\!\!{CH(CH_3) \atop CO}\!\!>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methyl-hydrindon-(1) und Amylnitrit in alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1275). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171°.

Disemicarbazon des 5-Chlor-1-methyl-indandions-(2.3) $C_{12}H_{13}O_2N_6Cl = CH_3\cdot C_9H_4Cl(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle. F: 269°. Schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1275).

5-Nitro-2.3-dioxo-1-methyl-hydrinden, 5-Nitro-1-methyl-indandion-(2.3) $C_{10}H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_3<\!\!{CH(CH_3) \atop CO}\!\!>CO$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden mit Formaldehyd und Salzsäure auf 60—70° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1277). — Dunkelrotes Krystallpulver. F: 165—166°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Benzoylchlorid in Sodalösung 5-Nitro-2.3-dioxo-1-methyl-1-benzoyl-hydrinden, neben einer gelben, bei 95—96° schmelzenden Säure, der vielleicht die Konstitution der 5-Nitro-2-[α-benzoyl-äthyl]-phenylglyoxylsäure zukommt. — Die verdünnte, rote, alkoholisch-wäßrige Lösung färbt sich mit Alkalien smaragdgrün. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine grünblaue Färbung. — Liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin lediglich ein Monophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 164°.

5-Nitro-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden $C_{10}H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<\!\!{CH(CH_3) \atop CO}\!\!>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 6-Nitro-3-methyl-hydrindon-(1) und Amylnitrit in alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1277). — Fast farblos. F: 165—166°. Löslich in Alkohol. — Löst sich in Alkalien mit hellbrauner Farbe.

5-Nitro-2.3-dioximino-1-methyl-hydrinden $C_{10}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\!\!{CH(CH_3) \atop C(:N\cdot OH)}\!\!>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden und Hydroxylamin in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1277). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°.

5. ***1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-methyl-hydrinden*** bezw. ***1-Oxy-3-oxo-2-methyl-inden, 2-Methyl-inden-(1)-ol-(1)-on-(3)*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\substack{CO\\C(OH)}>C\cdot CH_3$ *(S. 703)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: Hantzsch, *A.* **392**, 297; in Alkohol und in Chloroform: H., Gajewski, *A.* **392**, 312. — $NaC_{10}H_7O_2$. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *A.* **392**, 297; *Ph. Ch.* **84**, 333; H., G. — $NaC_{10}H_7O_2 + 6H_2O$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). Verliert das Wasser im Exsiccator und wird dabei heller (H., G., *A.* **392**, 304). — Rubidiumsalz. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *Ph. Ch.* **84**, 333.

S. 703, Z. 19 v. u. statt ***„Methylindon"*** *lies* ***„Oxy-methyl-indon"***.

2-Chlor-1.3-dioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Chlor-2-methyl-indandion-(1.3) $C_{10}H_7O_2Cl = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CCl\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes von 2-Methyl-indandion-(1.3) ein (Hantzsch, Gajewski, *A.* **392**, 302). — Blättchen. F: 79°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., G., *A.* **392**, 311. — Wird durch Alkalien unter Gelbfärbung völlig zersetzt.

2-Brom-1.3-dioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Brom-2-methyl-indandion-(1.3) $C_{10}H_7O_2Br = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CBr\cdot CH_3$ *(S. 704)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: Hantzsch, Gajewski, *A.* **392**, 311.

2-Jod-1.3-dioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Jod-2-methyl-indandion-(1.3) $C_{10}H_7O_2I = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CI\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes von 2-Methyl-indandion-(1.3) (Hantzsch, Gajewski, *A.* **392**, 302). — Hellgelbe Nadeln. F: 125°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., G., *A.* **392**, 311. — Wird durch Licht langsam zersetzt.

6. ***1-Oxo-2-formyl-hydrinden, Hydrindon-(1)-aldehyd-(2)*** bezw. ***1-Oxo-2-oxymethylen-hydrinden, 2-Oxymethylen-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>C:CH\cdot OH$. *B.* Aus Hydrindon-(1) und Ameisensäureäthylester in Äther in Gegenwart von trocknem Natriumäthylat (Ruhemann, Levy, *Soc.* **101**, 2546). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 112—113°. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Alkali, Alkalicarbonat und Ammoniak mit roter Farbe. — Beim Erhitzen auf 120—130° entstehen Ameisensäure und 2-[1-Oxo-hydrindyl-(2)-methylen]-hydrindon-(1). Gibt mit Phenylhydrazin in alkoholischer, essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad die Verbindung
$$\begin{array}{l} CH_2\cdot C\cdot CH:N \\ C_6H_4\cdot C \text{———} N\cdot C_6H_5 \end{array}$$
(Syst. No. 3485). — Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung rotviolett. — $Cu(C_{10}H_7O_2)_2$. Olivgrüne Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 225°.

Semicarbazon $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_8O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich zwischen 205° und 211° (Ruhemann, Levy, *Soc.* **101**, 2548). Leicht löslich in Kalilauge. — Wird durch siedenden Alkohol zersetzt.

7. ***Dioxo-Verbindung*** $C_{10}H_8O_2 =$
$$\begin{array}{l} HC\diagup CH \diagdown CH—CO\diagdown \\ \;\|\quad\;\; CO \quad\;\; | \qquad\quad >CH. \\ HC\diagdown CH \diagup CH—CH\diagup \end{array}$$

Perchlorderivat $C_{10}O_2Cl_8$, s. nebenstehende Formel *(S. 704)*.
$$\begin{array}{l} ClC\diagup CCl \diagdown CCl\cdot CO\diagdown \\ \;\|\quad\;\; CO \quad\;\; | \qquad\quad >CCl \\ ClC\diagdown CCl \diagup CCl\cdot CCl\diagup \end{array}$$
B. Entsteht beim Erhitzen der Verbindung $CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CCl:CCl\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot O\cdot NO_2$(?) (Ergw. Bd. VI, S. 175) mit konz. Schwefelsäure auf 105° (Zincke, Pfaffendorf, *A.* **394**, 19). — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt 1.2.4.5.6.7.8.9-Oktachlor-3-oxo-8.9-dihydro-inden (S. 192) (Z., Pf.). Beim Kochen mit Methanol entsteht eine Verbindung $C_{11}H_3O_3Cl_7$ (gelbstichige Tafeln; F: 138°), bei Einw. von Alkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 99° (Z., Pf.; Z., *A.* **435**, 169). Liefert beim Erwärmen mit Anilin 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3) *(Hptw. Bd. XII, S. 209)* (Z., *A.* **296**, 156; Z., Meyer, *A.* **367**, 11; Z., Pf.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***1³.1⁴-Dioxo-1-[penten-(1¹)-yl]-benzol, Methyl-styryl-diketon, γ.δ-Dioxo-α-phenyl-α-amylen, Benzal-diacetyl*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute beim Kochen von Benzaldiacetyl-monoacetylhydrazon (S. 379) mit verd. Schwefelsäure (Diels, Andersonn, *B.* **44**, 886) oder beim Destillieren eines Gemisches aus Benzaldiacetylmonoxim und Phthalsäureanhydrid oder Bernstein-

säureanhydrid mit überhitztem Wasserdampf (D., SHARKOFF, *B.* **46**, 1869). — Intensiv und angenehm riechende gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 52—53°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, weniger löslich in Petroläther und Wasser (D., A.). — Geht beim Aufbewahren in eine Verbindung vom Schmelzpunkt 168—169° (grünliche Nadeln aus Alkohol; leicht löslich in Essigester und Aceton, schwer in Äther und Petroläther) über (D., A.). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 189—190° (korr.) (D., A.).

δ-Oxo-γ-oximino-α-phenyl-α-amylen, Benzaldiacetylmonoxim $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl-monoxim und Benzaldehyd in 33%iger Kalilauge (DIELS, SHARKOFF, *B.* **46**, 1864). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Äther und Chloroform, wenig löslich in Benzol, Petroläther und siedendem Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Benzaldehyd. Gibt mit konz. Salzsäure 5-Phenyl-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol. Liefert bei Einw. von Benzaldehyd und 33%iger Kalilauge die Verbindung $C_{29}H_{26}O_4N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{29}H_{26}O_4N_2$ (= $C_6H_5\cdot CH[CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5]_2$?). *B.* Aus Diacetylmonoxim oder Benzaldiacetylmonoxim und Benzaldehyd in 33%iger Kalilauge (DIELS, SHARKOFF, *B.* **46**, 1866). — Orangegelbe Prismen (aus Malonester). F: 233—234° (Zers.). Löslich in Chloroform, Ameisensäure und Malonester, sonst schwer löslich. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4NCl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot COCl)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldiacetylmonoxim und Oxalylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (DIELS, SHARKOFF, *B.* **46**, 1866). — Nadeln. F: 59°. Schwer löslich in heißem Ligroin und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder bei der Einw. von Alkohol. Bei der Einw. von Wasser entsteht Zimtsäure.

Benzaldiacetyl-monoacetylhydrazon $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl-monoacetylhydrazon, Benzaldehyd und Barytwasser (DIELS, ANDERSONN, *B.* **44**, 886). — Grünlich schimmernde Nadeln (aus Essigester). F: 185—186°. Ziemlich schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 23 Tln. siedendem Essigester. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure eine geringe Menge Benzaldiacetyl.

2. ***2.3-Dioxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, β¹.β²-Diketo-α¹-methyl-tetrahydronaphthalin, 1-Methyl-1.4-dihydro-naphthochinon-(2.3)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\ CH_2 —— CO\end{matrix}$.

S. 705, Z. 5 v. o. statt „α¹.α².α²-Trichlor-β¹.β²-diketo-α¹-methyl-tetrahydronaphthalin" *lies* „α¹.α².α²-Trichlor-β²-brom-β¹.β²-diketo-α¹-methyl-tetrahydronaphthalin".

3. ***1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden, 2.2-Dimethyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β.β-dimethyl-hydrinden*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$ *(S. 705)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 311.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***1².1⁴-Dioxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol, γ.ε-Dioxo-α-phenyl-α-hexylen, ω-Benzal-acetylaceton, Cinnamoylaceton*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Cinnamoyl-acetessigester durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 (LAMPE, MIŁOBĘDZKA, *B.* **46**, 2238). Aus Zimtsäuremethylester, Aceton und Natrium (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2039). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83—84° (R., D.), 86—88° (L., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; löslich in Kalilauge (R., D.). — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol 3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-styryl-isoxazol (Syst. No. 4197) (R., D.; L., M.). Das Natriumsalz liefert mit Zimtsäurechlorid α.α-Dicinnamoyl-aceton (L., M.). — Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung rot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (R., D.; L., M.). — Färberische Eigenschaften: R., D.

2. ***ω.ω-Diacetyl-styrol, β.δ-Dioxo-γ-benzal-pentan, ms-Benzal-acetylaceton*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 706)*. Kp_{12}: 172—173,5° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 68). $D_4^{17,3}$: 1,0928. $n_\alpha^{17,3}$: 1,5762; $n_D^{17,3}$: 1,5846; $n_\beta^{17,3}$: 1,6083.

3. ***1.3-Diallyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2.6-Diallyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{12}O_2 = OC<\begin{matrix}CH:C(CH_2\cdot CH:CH_2)\\ CH:C(CH_2\cdot CH:CH_2)\end{matrix}>CO$.

2.6-Diallyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-oxy-1.3-diallyl-benzol, 4-Nitroso-2.6-diallyl-phenol** $C_{12}H_{13}O_2N = O:C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot NO$. *B.* Aus 2.6-Diallyl-phenol, Amylnitrit und Natriummethylat in Methanol (CLAISEN, *A.* **418**, 102). — Schwach graugelbe Blättchen (aus Ligroin oder verd. Methanol). F: 142—143° (Zers.). — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht 4-Amino-2.6-diallyl-phenol.

4. ***1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-Phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5), Phenyldihydroresorcin*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}CH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot HC{<}{CH_2\cdot C(OH) \atop CH_2 - CO}{>}CH$ *(S. 706)*. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 110° erhält man 1-Phenyl-cyclohexandiol-(3.5) vom Schmelzpunkt 160° neben kleinen Mengen 1-Phenyl-cyclohexandiol-(3.5) vom Schmelzpunkt 134° und 1-Phenyl-cyclohexanol-(3) (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 608; vgl. a. KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2341; *A.* **289**, 167; USPENSKI, Ж. **47**, 746; *C.* **1916** I, 1026). Bei der Einw. von Kaliumnitrit und Salzsäure entsteht Phenylviolansäure $C_6H_5\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}C:N\cdot OH$ (Syst. No. 1937) (LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3249).

5. ***1-Benzoyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf δ-Benzoyl-n-valeriansäureäthylester in siedendem Äther oder siedendem Benzol (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 396). — Gelbe Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 41—42°. Kp_{12}: 172—173°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln und in Alkalien. Dichte und Brechungsindices der Lösungen in Toluol und Alkohol: B. — Bei Einw. von Alkalien entsteht in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen δ-Benzoyl-n-valeriansäure. Reagiert nicht mit Phenylisocyanat. — Gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. — $Cu(C_{12}H_{11}O_2)_2$. Graugrünes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton.

Disemicarbazon $C_{14}H_{18}O_2N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 235° (Zers.) (Quecksilber-Bad) (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 401). Unlöslich in Äther, löslich in siedendem Alkohol.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***1³.1⁵-Dioxo-1-[hepten-(1¹)-yl]-benzol, γ.ε-Dioxo-α-phenyl-α-heptylen, Propionyl-cinnamoyl-methan*** $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester, Methyläthylketon und Natrium (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2040). — Prismen (aus Alkohol). Entwickelt beim Erhitzen auf 130° Dämpfe, erweicht bei 154° und schmilzt bei 161—163°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in Kalilauge. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos. — Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

2. ***[γ.ε-Dioxo-δ-methyl-α-hexenyl]-benzol, γ.ε-Dioxo-δ-methyl-α-phenyl-α-hexylen, α-Methyl-α-cinnamoyl-aceton*** $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamoylaceton, Methyljodid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2040). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. Löslich in organischen Lösungsmitteln und Kalilauge. — Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelbraun. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb. — Färbt mit Eisen gebeizte Wolle bräunlich.

3. ***β.ζ-Dioxo-δ-phenyl-γ-heptylen*** $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Perchlorat (2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyroxoniumperchlorat, Syst. No. 2386) entsteht aus 2.6-Dimethyl-pyron und Phenylmagnesiumbromid in Äther und Anisol bei nachfolgendem Zusatz von Überchlorsäure; das Diketon wird aus dem Perchlorat durch Umsetzung mit $BaCO_3$ in siedendem Wasser gewonnen (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 216, 221). — Wenig beständiges Krystallpulver. F: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert mit Überchlorsäure 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyroxoniumperchlorat zurück. Durch Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff in verd. Alkohol entsteht β.ζ-Dioxo-δ-phenyl-heptan.

4. ***1-Benzoyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf ε-Benzoyl-n-capronsäureäthylester in siedendem Äther (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 404). Aus der Natriumverbindung des Cyclohexanons durch Umsetzung mit 0,5 Mol Benzoylchlorid in Äther bei 5—10° (B., *A. ch.* [9] **1**, 410). Entsteht in geringer Ausbeute durch Umsetzung der Natriumverbindung des Cyclohexanons mit Benzoesäureäthylester in siedendem Äther (B., *A. ch.* [9] **1**, 406). — Nadeln

(aus Äther oder Alkohol). F: 92—93°. Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther. Dichten und Brechungsindices der Lösungen in Alkohol und Toluol: B., *A. ch.* [9] 1, 411. — Die gelbe Lösung in wäßr. Alkalien entfärbt sich bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erwärmen unter Bildung von ε-Benzoyl-n-capronsäure; noch schneller verläuft diese Umsetzung in wäßrig-alkoholischen Alkalien (B., *A. ch.* [9] 1, 414). Liefert mit Hydroxylamin in Alkohol bei 0° das Monoxim (s. u.) und 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-isoxazol (Syst. No. 4197); bei Einw. von Zinkchlorid-Hydroxylamin in siedendem Alkohol entsteht nur das Isoxazol (B., *A. ch.* [9] 1, 419). Bei Einw. von Hydrazinhydrat in verd. Alkohol erhält man 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol (Syst. No. 3485) (B., *A. ch.* [9] 1, 423). Bildet mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 175° das Acetat des 1-Benzoyl-cyclohexen-(1)-ols-(2) (B., *A. ch.* [9] 1, 418). Mit Semicarbazid erhält man in alkoh. Lösung bei 15° das Monosemicarbazon (s. u.) und 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3485); in konzentrierter essigsaurer Lösung erhält man bei 0° das Monosemicarbazon, 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol (Syst. No. 3485), 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid und Hydrazodicarbonamid; in verdünnter essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur entsteht das Disemicarbazon (s. u.); beim Erwärmen mit Semicarbazid in Essigsäure auf dem Wasserbad erhält man 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol und Hydrazodicarbonamid (B., *A. ch.* [9] 1, 430). Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in Alkohol bei 0° erhält man ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 1971) und 1.3-Diphenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol (Syst. No. 3485); in siedendem Alkohol entsteht lediglich die letztere Verbindung (B., *A. ch.* [9] 1, 421). Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen: B., *A. ch.* [9] 1, 434. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 140° (Zers.) (B., *A. ch.* [9] 1, 421). — $Cu(C_{13}H_{13}O_2)_2$. Graugrünes krystallines Pulver (B., *A. ch.* [9] 1, 413). Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Aceton, unlöslich in Wasser.

Monoxim $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_9O$. Prismen. F: 115° (Quecksilber-Bad) (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 419). — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-isoxazol über; die gleiche Verbindung entsteht beim Kochen mit Essigsäure oder bei der Einw. von Phenylisocyanat in Petroläther.

Monosemicarbazon $C_{14}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_9O$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (Quecksilber-Bad) (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 430). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol. — Löslich in siedendem Alkohol unter teilweisem Übergang in 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid; diese Verbindung entsteht quantitativ beim Kochen des Semicarbazons mit Essigsäure.

Disemicarbazon $C_{15}H_{20}O_2N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Schmilzt ungefähr bei 260° (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 433). — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol und Hydrazodicarbonamid über.

5. ***Dioxo-methyl-äthyl-tetrahydronaphthalin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenst. Formeln (*S. 708*).

[Strukturformeln: CH_3-substituierter Ring mit $CO\diagdown CH\cdot C_2H_5$ und $CH_2\diagup CO$ oder $CH_3\cdot$Ring mit $CO\diagdown CH\cdot C_2H_5$ und $CH_2\diagup CO$]

S. 708, Z. 15 v. o. statt „388" lies „988".

6. ***1-Oxo-2-isobutyryl-hydrinden, 2-Isobutyryl-hydrindon-(1)*** $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt Phthalaldehyd und Methylisopropylketon in Alkohol mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 14). — Gelbliche Krystallmasse. F: 35—36°. Kp_{13-14}: 170—174°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Sodalösung.

7. ***1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden, 2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)*** $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzol und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 30; vgl. a. FR., FL., *A.* **373**, 308, 310). — Nicht chlorfrei erhalten. Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 149—158° (FR., FL., *A.* **414**, 30); Kp_{15}: 157—159° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1114). D^{16}: 1,062 (FR., FL., *A.* **373**, 310); $D_4^{14,5}$: 1,069 (v. AU., AU.). $n_\alpha^{14,5}$: 1,537; $n_D^{14,5}$: 1,542; $n_\beta^{14,5}$: 1,556; $n_\gamma^{14,5}$: 1,570 (v. AU., AU.). — Durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 130—140° entsteht Phthalsäureanhydrid (FR., FL., *A.* **373**, 312). Beim Erhitzen mit 50%iger wäßriger Kalilauge oder bei Einw. von Natrium auf die Lösung in Alkohol entsteht Benzoesäure (FR., FL., *A.* **373**, 312). Durch Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure erhält man 2.2-Diäthyl-hydrinden (FR., FL., *A.* **414**, 31). Reagiert weder mit Semicarbazid noch mit Phenylhydrazin (FR., FL., *A.* **373**, 311). — Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bald bräunlich (FR., FL., *A.* **373**, 334).

Dioxim $C_{13}H_{16}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C_9H_4(:N\cdot OH)_2$. *B.* Wurde einmal erhalten beim Kochen von 2.2-Diäthyl-indandion-(1.3) mit Hydroxylamin in starker Kalilauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **378**, 311). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142—144°. Löslich in Alkali.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}O_2$.

1. *[γ.ε-Dioxo-ζ-methyl-α-heptenyl]-benzol, γ.ε-Dioxo-ζ-methyl-α-phenyl-α-heptylen, Isobutyrylcinnamoylmethan, α.α-Dimethyl-α'-cinnamoyl-aceton* $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester, Methylisopropylketon und Natrium (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2040). — Tafeln (aus Alkohol). Beginnt bei 145° sich zu zersetzen und schmilzt bei 173—175°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos.

2. *1-Oxo-2-n-valeryl-hydrinden, 2-n-Valeryl-hydrindon-(1)* $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CH_2}>CH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Vgl. hierüber THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 11.

3. *1-Oxo-2-isovaleryl-hydrinden, 2-Isovaleryl-hydrindon-(1)* $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt Phthalaldehyd und Methylisobutylketon in Alkohol mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 14). — Nadeln (aus Methanol). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Petroläther; löslich in Sodalösung. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rote bis rotviolette Färbung.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{18}O_2$.

1. *1.3-Dioxo-2.2-dipropyl-hydrinden, 2.2-Dipropyl-indandion-(1.3)* $C_{15}H_{18}O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzol, Dipropylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 232). — Öl. Kp_{14}: 168—172°. D: 1,0390. — Gibt mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 130—140° Phthalsäureanhydrid. Beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht Benzoesäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichgelb (FR., FL., *A.* **399**, 241).

2. *1.3-Dioxo-2.2.4-trimethyl-7-isopropyl-hydrinden, 2.2.4-Trimethyl-7-isopropyl-indandion-(1.3)* $C_{15}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Cymol, Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 202. — Gelbes Öl. Kp_{14}: 168—169°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 115—140° 1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden-dicarbonsäure-(4.7). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichgelb (FR., FL., *A.* **399**, 238).

[Formel: CH_3, CO, $C(CH_3)_2$, CO, $CH(CH_3)_2$]

3. *1.3-Dioxo-4.6-dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden, 4.6-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3)* $C_{15}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Xylol, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 29). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 168—171°. D: 1,055. — Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 145—150° entsteht Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) neben einer sehr geringen Menge einer Verbindung vom Schmelzpunkt 100—110° (FR., FL., *A.* **411**, 33). Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender Salzsäure (D: 1,2) erhält man 4.6-Dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden und einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$(?; Kp_{12}: 136—140°; Kp: 260—270°) (FR., FL., *A.* **411**, 35). Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge 3.5-Dimethyl-2-[diäthylacetyl]-benzoesäure (FR., FL., *A.* **411**, 29).

[Formel: CH_3, CH_3, CO, $C(C_2H_5)_2$, CO]

4. *1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden, 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3)* $C_{15}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylol, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 21; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1114). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 51° bis 52° (FR., FL.; v. AU., AU.). Kp_{14}: 164—165° (FR., FL.); Kp_{12}: 153° v. AU., AU.). $D_4^{22,4}$: 1,0174; $n_\alpha^{22,4}$: 1,5211; $n_D^{22,4}$: 1,526; $n_\beta^{22,4}$: 1,5405 (v. AU., AU.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Alkohol. — Bei Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 140° erhält man Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) und 2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.7) (FR., FL., *A.* **411**, 24). Liefert mit siedender 50%iger Kalilauge 2.5-Dimethyl-6-[diäthylacetyl]-benzoesäure (FR., FL., *A.* **411**, 21).

[Formel: CH_3, CO, $C(C_2H_5)_2$, CO, CH_3]

8. 1-Methyl-2-benzyl-4-acetyl-cyclohexanon-(6) $C_{16}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2}{CO \text{———————} CH_2}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$. Linksdrehende Form. *B.* Man leitet Ozon in eine Lösung von linksdrehendem 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-on-(6) in Eisessig ein (RUPE, TOMI, *B.* **47**, 3081). Entsteht auch bei der Oxydation des linksdrehenden 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-ons-(6) mit CrO_3 in Eisessig oder mit $KMnO_4$ in Aceton (R., T.). — Heliotropartig riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Kp_{12}: 214—220°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —96,48° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol: R., T. — Einwirkung von Natriumhypobromit: R., T.

Dioxim $C_{16}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_7(CH_2 \cdot C_6H_5)(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (RUPE, TOMI, *B.* **47**, 3081).

9. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-cyclohexanon-(3), 2-Benzoyl-p-menthanon-(3), Benzoylmenthon*** $C_{17}H_{22}O_2$ = $CH_3 \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO}{CH_2 \text{———————} CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Man behandelt Menthon mit Natriumamid in Toluol und setzt die so gewonnene Natriumverbindung mit Benzoylchlorid in Toluol um (BOEDTKER, *C. r.* **154**, 438). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 185°. $n_D^{21,6}$: 1,5175. $[\alpha]_D^{20,5}$: +32° 11′ (in Benzol).

2. ***1.3-Dioxo-4-methyl-2.2-diäthyl-7-isopropyl-hydrinden, 4-Methyl-2.2-diäthyl-7-isopropyl-indandion-(1.3)*** $C_{17}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Cymol, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 313). — Spieße (aus Methanol). F: 37—38,5°. Kp_{15}: 174,5—180°. D^{20}: 1,019. Leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr auf 130° erhält man Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) und eine Säure vom Schmelzpunkt 205° (3-Methyl-6-isopropyl-phthalsäure?). — Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bald bräunlich (FR., FL., *A.* **373**, 334).

[Formel: CH_3; CO; $C(C_2H_5)_2$; CO; $CH(CH_3)_2$]

3. ***1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2.5-triäthyl-hydrinden, 4.7-Dimethyl-2.2.5-triäthyl-indandion-(1.3)*** $C_{17}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol, Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 7). — Hellgelbes Öl von aromatischem Geruch. Kp_{11}: 183—184°. D: 1,033. — Liefert bei der Oxydation mit starker Salpetersäure im Rohr bei 140° Benzolpentacarbonsäure.

[Formel: CH_3; C_2H_5; CO; $C(C_2H_5)_2$; CO; CH_3]

10. 1.1.2.5-Tetramethyl-2-benzoylacetyl-cyclopentan $C_{18}H_{24}O_2$ = $H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2}{CH_2 \text{———} C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5}$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan, Benzoesäureäthylester und Natriumamid in Toluol (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 376). Entsteht in weniger guter Ausbeute durch Einw. der Natriumverbindung des Acetophenons auf d-Campholsäureester (R., KL.). Reinigung über das Kupfersalz. — Gelbes Öl. Kp_{10}: 205°. D_4^{20}: 1,050. $[\alpha]_D^{20}$: +63,83° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +57,26° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer Lösung in Benzol: R., KL. — Durch Umsetzung mit Semicarbazid entsteht 3(oder 5)-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-5(oder 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3485); analog entsteht mit Phenylhydrazin 3(oder 5)-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-1.5(oder 1.3)-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3485). — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine intensive Rotfärbung. — Kupfersalz. Graugrünes Krystallpulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 188°.

11. 1.3-Dioxo-4-methyl-2.2-dipropyl-7-isopropyl-hydrinden, 4-Methyl-2.2-dipropyl-7-isopropyl-indandion-(1.3) $C_{19}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Cymol, Dipropylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 233). —

[Formel: CH_3; CO; $C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$; CO; $CH(CH_3)_2$]

Grünliche Nadeln (aus Methanol). F: 94,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün (FR., FL., *A.* **399**, 241).

12. 3-[d-Campheryliden-(3)]-d-campher, Dicamphochinon $C_{20}H_{28}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 708)*. *B.* Beim Kochen des Monoimids (s. u.) mit 12%iger Schwefelsäure (CASTELLANA, FERRERO, *G.* **40** II, 488). — F: 192—193°. Flüchtig mit Wasserdampf (C., F.; vgl. dagegen ODDO, *G.* **41** I, 130).

Monoimid $C_{20}H_{29}ON$ = $C_8H_{14}\langle$C:NH C=C OC$\rangle C_8H_{14}$. *B.* Bei kurzem Kochen von Pernitroso-dicampher (S. 372) mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge (CASTELLANA, FERRERO, *G.* **40** II, 486). — Nadeln (aus Ligroin). F: 191° [1]). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; löslich in kalter verdünnter Schwefelsäure. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Dicamphochinon (s. o.). — Pikrat $C_{20}H_{29}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Flocken. F: 195°.

13. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{42}O_2$.

S. 709, Z. 9 v. u. statt ***„Dehydrositostandion"*** *lies* ***„Sitostendion"***.
S. 709, Z. 8 v. u. statt ***„Dehydrocholestandion"*** *lies* ***„Cholestendion"***.

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***1.2-Dioxo-1.2-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.2), β-Naphthochinon*** $C_{10}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 709)*. *B.* Man erhitzt das Brom-naphthochinitrol aus 1-Brom-naphthol-(2) (s. Nachtrag zu Ergw. Bd. VI am Schluß dieses Bandes) in Benzol- oder Chloroform-Lösung, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen (FRIES, *A.* **389**, 317). Man behandelt 1-Chlor-naphthol-(2) in Chloroform mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung, befreit die erhaltene Lösung möglichst vollständig von Salpetersäure und erhitzt sie dann, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen (FR.). Das nach diesen beiden Verfahren dargestellte β-Naphthochinon ist nur wenige Stunden haltbar, da es sich nicht völlig rein erhalten läßt (FR.). — Absorptionsspektrum in Chloroform: PURVIS, *Soc.* **101**, 1318. — Bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung entsteht Zimtsäure-o-carbonsäure (BÖESEKEN, LICHTENBELT, MILO, VAN MARLEN, *R.* **30**, 146). Wird in Natriumbicarbonat-Lösung durch $KMnO_4$ zu Phthalonsäure (Syst. No. 1336) oxydiert (ROBINSON, *Am. Soc.* **32**, 117; vgl. a. DALY, *C.* **1907** II, 67). Beim Kochen mit überschüssigem $SbCl_5$ und einer geringen Menge Jod entsteht wenig Tetrachlorphthalsäure neben anderen Produkten (STEINER, *M.* **36**, 827). Bei der Einw. von Phenylhydrazin und Salpetersäure (D: 1,48) in Äther auf β-Naphthochinon in Chloroform erhält man 2-Nitro-naphthol-(1) und Benzoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 524). β-Naphthochinon gibt mit Triphenylmethylmagnesiumchlorid in Benzol Bis-triphenylmethyl-peroxyd, Triphenylmethan und „Dinaphthyldichinhydron" *(Hptw. Bd. VIII, S. 485)* (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* **43**, 1303). — Überführung in Küpenfarbstoffe: KALLE & Co., D. R. P. 286151; *C.* **1915** II, 569; *Frdl.* **12**, 277.

1-Brom-naphthyl-(2)-äther des 1-Brom-1.2-naphthochinols, „Dehydro-[α-brom-β-naphthol]" $C_{20}H_{12}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert 1-Brom-naphthol-(2) mit „Tetrachlor-p-methylenchinon" (S. 146) in absol. Äther (PUMMERER, *B.* **52**, 1404, 1411). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 115—116° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Benzin. Sehr hygroskopisch. — Färbt sich an der Luft allmählich orange. Bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Aceton entsteht [1-Brom-naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther; die gleiche Verbindung entsteht bei der Reduktion mit Jodwasserstoff. Wird durch heißen 70%igen Alkohol hydrolysiert. Verhalten gegen Quecksilber in Benzol: P. Liefert mit Anilin in Alkohol 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) und 1-Brom-naphthol-(2).

[1]) Das Monoimid des inakt. Dicamphochinons schmilzt bei 179° (CASTELLANA, FERRERO, *G.* **40** II, 486).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. 1-Nitroso-naphthol-(2), α-Nitroso-β-naphthol $C_{10}H_7O_2N$ = $O:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot NO$ *(S. 712)*. Zur Konstitution der freien Verbindung und ihrer Salze vgl. SLUITER, *B.* **44**, 1327. — *Darst.* Man löst 500 g β-Naphthol in 6 l 2,3%iger warmer Natronlauge, kühlt auf 0° ab, fügt 250 g Natriumnitrit hinzu und läßt im Laufe von 1—1½ Stdn. 1100 g Schwefelsäure (D: 1,32) bei 0° einfließen (Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 61). — Braune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Krystallographisches: BOLLAND, *M.* **31**, 410. F: 112° (SL.). Ist mit brauner Farbe löslich in organischen Lösungsmitteln; bei sehr großer Verdünnung der wäßr. Lösung wird ein Farbenumschlag nach Grün merklich (SL.). Löslichkeit in Wasser (ca. 0,02%) und in verd. Essigsäure bei 10°: NICOLARDOT, VALLI-DOUAU, *Bl.* [4] **23**, 456. Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und Alkohol und elektrische Leitfähigkeit in Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen bei 18°: SL. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz in Äther 1-Amino-naphthol-(2) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89). Bei Einw. von PCl_5 in Äther und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck erhält man in geringer Menge 2-Cyan-zimtsäurechlorid (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2825). Gibt mit Formaldehyd und Methylamin eine Verbindung $C_{26}H_{22}O_3N_4$(?) (Nadeln aus Wasser. F: 210°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Benzin); analog entsteht mit Aminoessigsäure und Formaldehyd eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_7N_4$(?) (Nadeln. F: 228°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther) (LANGE, D. R. P. 229127; *C.* **1911** I, 178; *Frdl.* **10**, 1318). — Gibt mit dl-Milchsäure eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Aufbewahren an der Luft farblose Krystalle abscheiden (REICHARD, *P. C. H.* **53**, 56). — Quantitative Bestimmung durch Fällung als Eisensalz $Fe(C_{10}H_6O_2N)_3$ mit Ammoniumferrisulfat und Rücktitration des überschüssigen Fällungsmittels: N., V.-D., *Bl.* [4] **23**, 455. — $Pd(C_{10}H_6O_2N)_2$. Roter bis rotbrauner Niederschlag. Kann auf Grund seiner Schwerlöslichkeit zur Bestimmung von Palladium dienen (WUNDER, THÜRINGER, *Fr.* **52**, 737; W. SCHMIDT, *Z. anorg. Ch.* **80**, 335).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. 2-Nitroso-naphthol-(1), β-Nitroso-α-naphthol $C_{10}H_7O_2N$ = $O:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot NO$ *(S. 715)*. Zur Konstitution der freien Verbindung und ihrer Salze vgl. SLUITER, *B.* **44**, 1327. — Schmilzt unscharf bei 160° (Zers.) (SL.). Ist mit gelber Farbe löslich in organischen Lösungsmitteln; bei sehr großer Verdünnung der wäßr. Lösung wird ein Farbenumschlag nach Grün merklich (SL.). Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und Alkohol und elektrische Leitfähigkeit in Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen bei 18°: SL. — Bei Einw. von PCl_5 in Äther und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck erhält man Zimtsäurenitril-o-carbonsäurechlorid (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2825). — Ammoniumsalz. Braun (SL.). — Kaliumsalz. Gelbbraun (SL.). — Kobaltsalz. Vgl. hierüber BELLUCCI, *G.* **49** II, 297.

Naphthochinon-(1.2)-dioxim, β-Naphthochinon-dioxim $C_{10}H_8O_2N_2$ = $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ *(S. 718)*. *B.* Aus α.β-Naphthofuroxan (Syst. No. 4627) bei der Reduktion mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol bei 50° (GREEN, ROWE, *Soc.* **111**, 617). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

4-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_{10}H_6O_2NCl$ = $O:C_{10}H_5Cl:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Natriumnitrit-Lösung (REISSERT, *B.* **44**, 868). Aus 4-Chlor-naphthol-(1) und Natriumnitrit in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (R.). - Hellgelbe Nadeln. F: 157°. - Natriumsalz. Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

2. ***1.4-Dioxo-1.4-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.4), α-Naphthochinon*** $C_{10}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 724)*. Zur *Darst.* durch Oxydation von 1-Oxy-4-amino-naphthalin mit Chromsäure vgl. Organic Syntheses **5** [New York 1925], S. 79. — Absorptionsspektrum in Chloroform: PURVIS, *Soc.* **101**, 1318. — α-Naphthochinon läßt sich durch schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung bei 40° fast quantitativ zu Phthalsäure oxydieren (MILLER, ЖК. **45**, 1478; *C.* **1914** I, 790). Bei Einw. von Diphenylketen in Petroläther auf α-Naphthochinon in Äther bei Zimmertemperatur entsteht die Verbindung

$O:C_{10}H_6<\overset{C(C_6H_5)_2}{\underset{O}{}}>CO$ (Syst. No. 2488) (STAUDINGER, BEREZA, *A.* **380**, 263; vgl. a. ST., *B.* **41**, 1361). Beim Kochen mit p-Brom-anilin in Alkohol unter Durchleiten von Luftsauerstoff in Gegenwart von Cerchlorür entsteht 2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (Höchster Farbw., D. R. P. 262180; *C.* **1913** II, 397; *Frdl.* **11**, 252; vgl. a. BALTZER, *B.* **14**, 1902). α-Naphthochinon liefert beim Kochen mit ½ Mol p-Amino-phenol in Alkohol 2-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4); analog verläuft die Reaktion mit o- und m-Aminophenol und den entsprechenden Äthern (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 372) wie auch mit o-, m- und p-Amino-benzoesäure (HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 449). Liefert beim Erwärmen mit Azidobenzol auf 60—65° N-Phenyl-azimino-α-naphthochinon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5\\ CO\cdot C\cdot N:N\end{matrix}$

(Syst. No. 3888) neben kleineren Mengen 2-Phenyliminomethyl-indandion-(1.3), 1.4-Dioxy-naphthalin und Naphthochinhydron; bei 100° entsteht als Hauptprodukt 2-Phenyliminomethyl-indandion-(1.3) neben kleineren Mengen N-Phenyl-azimino-α-naphthochinon (WOLFF, *A.* 399, 278). Gibt mit Triphenylmethylmagnesiumchlorid in Benzol Bis-triphenylmethyl-peroxyd und 1.4-Dioxy-naphthalin (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* 43, 1303). Überführung in Küpenfarbstoffe: CASSELLA & Co., D. R. P. 267414, 267415; *C.* 1913 II, 2069; *Frdl.* 11, 631, 632; KALLE & Co., D. R. P. 286151; *C.* 1915 II, 569; *Frdl.* 12, 277.

Napthochinon-(1.4)-monoxim bezw. 4-Nitroso-naphthol-(1), α-Nitroso-α-naphthol $C_{10}H_7O_2N$ = $O:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot NO$ *(S. 727)*. Zur Konstitution der freien Verbindung und ihrer Salze vgl. SLUITER, *B.* 44, 1329. — *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf α-Naphthol-methyläther in einer Eisessig-Salzsäure-Lösung (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 79). Aus 4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure oder Eisessig (HELLER, *B.* 45, 676). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol); F: 198° (M., L.). Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol); wird bei 170° dunkel, schmilzt bei ca. 190° (Zers.) (SL.). Mit grüner Farbe löslich in organischen Lösungsmitteln (SL.). Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und Alkohol und elektrische Leitfähigkeit in Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen bei 18°: SL. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz in Äther 4-Amino-naphthol-(1) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 26 II, 89). — Natriumsalz. Rot (SL.). — Kaliumsalz. Liefert ein grünes Alkoholat (SL.).

2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Cl_2$ = $O:C_{10}H_4Cl_2:O$ *(S. 729)*. Gibt beim Erwärmen mit Pyrogallol und Pyridin auf dem Wasserbad die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2833) (GHOSH, *Soc.* 107, 1595).

[Strukturformel: O, OH, O, O, O]

2. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. *1-Benzoyl-cyclopenten-(1)-on-(5)* $C_{12}H_{10}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ H_2C\text{———}CH\end{matrix}$.

3-Nitro-5-imino-1-benzoyl-cyclopenten-(1) bezw. 3-Nitro-5-amino-1-benzoyl-cyclopentadien-(1.4) $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(:NH)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ O_2N\cdot HC\text{————}CH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC:C(NH_2)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ O_2N\cdot HC\text{————}CH\end{matrix}$. *B.* Neben 4-Nitro-2-phenacyl-pyrrol bei der Einw. der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds auf salzsaures β-Amino-propiophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 50° (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* 41, 1026). — Gelbe bis hellbraune amorphe Masse (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 127° und 132°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

2. ***5.8-Dioxo-1.6-dimethyl-5.8-dihydro-naphthalin, 2.5-Dimethyl-naphthochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $O:C_{10}H_4(CH_3)_2:O$. *B.* Aus 1.6-Dimethyl-naphthalin durch Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung bei 60° (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 351; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). — Rosetten (aus Benzin). F: 95°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Bei Oxydation mit Permanganat entsteht 3-Methyl-phthalsäure.

3. ***1.4-Dioxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin, 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $O:C_{10}H_4(CH_3)_2:O$ *(S. 734)*. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-naphthalin durch Oxydation mit Chromsäure in warmer essigsaurer Lösung (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 356; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigester). F: 136—137°.

4. ***3.4-Dioxo-2.6-dimethyl-3.4-dihydro-naphthalin, 3.7-Dimethyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $O:C_{10}H_4(CH_3)_2:O$. *B.* Man reduziert 3-Oxy-4-benzol-azo-2.6-dimethyl-naphthalin in Eisessig mit $SnCl_2$ und Salzsäure zum entsprechenden Amin und oxydiert dieses mit Chromschwefelsäure (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 362). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (unkorr.). Nicht mit Wasserdampf flüchtig.

5. ***1.4-Dioxo-2.7-dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin, 2.7-Dimethyl-naphthochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $O:C_{10}H_4(CH_3)_2:O$. *B.* Aus 2.7-Dimethyl-naphthalin durch Oxydation mit CrO_3 in warmer Essigsäure (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 368; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 114—115°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Trimellitsäure.

6. ***3.4-Dioxo-2.7-dimethyl-3.4-dihydro-naphthalin, 3.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = O:C_{10}H_4(CH_3)_2:O$. *B.* Man reduziert 3-Oxy-4-benzolazo-2.7-dimethyl-naphthalin in Essigsäure mit $SnCl_2$ und Salzsäure und oxydiert das erhaltene Amin mit Chromschwefelsäure unter Kühlung (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 368). — Braunrote Prismen (aus Essigester). F: 152—153°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

3. ε.ζ-Dioxo-α-phenyl-α.γ-heptadien, Cinnamal-diacetyl $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

ζ-Oxo-ε-oximino-α-phenyl-α.γ-heptadien, Cinnamal-diacetylmonoxim $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetylmonoxim und Zimtaldehyd in 33%iger Kalilauge bei 0° (DIELS, SHARKOFF, *B.* **46**, 1867). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 148°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Benzol und Petroläther, kaum löslich in Wasser; löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

4. 1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandion-(5.6), Phenylcampherchinon $C_{16}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von $NaHSO_3$ auf 5-Isonitroso-2-phenyl-camphanon-(6) (s. u.) (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 104). Durch Oxydation von 6-Phenyl-campher-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1297) mit Permanganat (BR.). — Goldgelb. F: 145°. — Wird bei andauernder Behandlung mit Permanganat zu 5-Phenylcamphersäure (Syst. No. 990) oxydiert.

$C_6H_5\cdot HC\cdot C(CH_3)\cdot CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CH$——CO

Monoxim, 5-Isonitroso-2-phenyl-camphanon-(6) $C_{16}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Phenyl-campher (s. S. 210), Amylnitrit und Natrium-Kalium-amid (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 104). — Grünliche Krystalle. F: 189°. — Liefert mit $NaHSO_3$ Phenylcampherchinon (s. o.).

$C_6H_5\cdot HC\cdot C(CH_3)\cdot CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CH$——$C:N\cdot OH$

5. 1.7.7-Trimethyl-3-benzoyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzoylcampher, α-Benzoyl-campher und 1.7.7-Trimethyl-3-[α-oxy-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[α-Oxy-benzal]-campher

$C_{17}H_{20}O_2$ = H_2C—$C(CH_3)\cdot CO$ / $C(CH_3)_2$ / H_2C—CH——$CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ und H_2C—$C(CH_3)\cdot CO$ / $C(CH_3)_2$ / H_2C—CH——$C:C(OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 736).*

a) Ketoform, 3-Benzoyl-d-campher $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<^{CO}_{CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$ *(S. 736). B.* Durch 4-stdg. Kochen der Enolform (s. u.) mit Ameisensäure (D: 1,2) (FORSTER, *Soc.* **79**, 997); vgl. DIMROTH, *A.* **399**, 110). — F: 112° (vorgewärmtes Bad) (D.). 100 g Äther lösen bei 0° 20,1 g; Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln: D. — Geschwindigkeit der Umlagerung in die Enolform bei verschiedenen Temperaturen (dilatometrisch gemessen) und Gleichgewicht mit der Enolform (gemessen durch Bromtitration) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 0°: D.

b) Enolform, 3-[α-Oxy-benzal]-d-campher $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<^{CO}_{C:C(OH)\cdot C_6H_5}$ *(S. 736).* F: 90—91° (DIMROTH, *A.* **399**, 113). 100 g Äther lösen bei 0° 129 g; Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln: D. Kryoskopisches Verhalten einer mit der Enolform und mit der Enolform + Ketoform gesättigten Benzol-Lösung: SIDGWICK, *Soc.* **107**, 677). — Geschwindigkeit der Umlagerung in die Ketoform in alkoh. Lösung bei 22° (polarimetrisch gemessen): D., *A.* **399**, 119. Gleichgewicht mit der Ketoform in verschiedenen Lösungsmitteln bei 0° (gemessen durch Bromtitration): D., A. **399**, 112. Beschleunigung der Umlagerung in die Ketoform durch Natriumlicht bezw. Quecksilberlicht in Benzol- und Chloroform-Lösung und durch Benzoesäure in Benzol-Lösung (polarimetrisch gemessen): LOWRY, COURTMAN, *Soc.* **103**, 1219.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{30}O_2$.

1. ***1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2.4'.4'-tetraäthyl-[cyclopenteno-1'.2':5.6-hydrinden], 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-5.6-diäthylmalonyl-hydrinden*** $C_{22}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht durch Einw. von Diäthylmalonylchlorid auf

$(C_2H_5)_2C<^{CH_2\cdot}_{CH_2\cdot}$[$C_6$ ring with CH_3 above and below]$^{\cdot CO}_{\cdot CO}>C(C_2H_5)_2$

4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden oder 4.7-Dimethyl-2.2.5-triäthyl-hydrinden bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 19, 20). — Schuppen (aus Alkohol). F: 103°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 4.7-Dimethyl-2.2.4'.4'-tetraäthyl-[cyclopenteno-1'.2':5.6-hydrinden] (Ergw. Bd. V, S. 256). Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr auf 140—150° erhält man 1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2-diäthyl-hydrinden-dicarbonsäure-(5.6) und Mellitsäure. Beim Kochen mit 50%/₀iger Kalilauge entsteht 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-6-diäthylacetyl-hydrinden-carbonsäure-(5).

2. *Di-[campheryliden-(3)]-äthan* $C_{22}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\left[\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \; | \\ H_2C\cdot CH \text{——} C:CH\text{—} \end{array}\right]_2$$

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Natrium auf α-Chlormethylen-d-campher in Äther (RUPE, AKERMANN, *Helv.* **2**, 228). — Grüngelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 282—283°. Sehr wenig löslich in Benzol und Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Orangefarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 238—239,5° (R., A., *Helv.* **2**, 228). Ist in organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die höherschmelzende Form.

7. α.γ-Di-[campheryliden-(3)]-propan $C_{23}H_{32}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Natriumalkoholat auf ein Gemisch aus α-Chlormethylen-d-campher und Acetessigester in warmem Alkohol (RUPE, BURCKHARDT, *B.* **49**, 2553). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 265° bis 267°.

$$\left[\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \; | \\ H_2C\cdot CH \text{——} C:CH \end{array}\right]_2 CH_2$$

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2$.

1. *1-Phenyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)* $C_{12}H_8O_2 = C_6H_5\cdot C{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}CH$.

2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-oxy-diphenyl** $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_3(:O):N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot C_6H_3(NO)\cdot OH$ *(S. 740)*. *B.* Durch Einw. von $NaNO_2$ auf 2-Oxy-diphenyl in Essigsäure bei 0° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 600). — Beim Kochen mit Kaliumferricyanid in verd. Kalilauge oder mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge entsteht 5-Nitro-2-oxy-diphenyl.

2. *Diphenochinon-(4.4')* $C_{12}H_8O_2 = OC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}C:C{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CO$.

Diphenochinon-(4.4')-diimid $C_{12}H_{10}N_2 = HN:C_6H_4:C_6H_4:NH$. *B.* Über Bildung von Diphenochinondiimid durch Oxydation einer Lösung von Benzidin in viel Eisessig mit Chromsäure und Isolierung als Pikrat vgl. PICCARD, *B.* **46**, 1855; vgl. a. WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **39**, 3474. Die Lösung von Diphenochinondiimid in Eisessig ist gelb (P.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4') „Bromrosochinon" $C_{12}H_4O_2Br_4 = O:C_6H_2Br_2:C_6H_2Br_2:O$ *(S. 741)*. *B.* Man oxydiert 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl mit überschüssigem Eisenchlorid bei 50° oder mit 50%/₀iger Salpetersäure oder mit CrO_3 in Eisessig bei 50° (MOIR, *C.* **1913** II, 1665). Man destilliert Tetrabromphenolphthalein mit 70%/₀iger Schwefelsäure und oxydiert das Destillationsprodukt mit $FeCl_3$ oder mit K_2CrO_4 in schwach saurer Lösung oder mit CrO_3 in 50%/₀iger Essigsäure (M.). — Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 2000 Tln. Aceton, Benzol und Essigester. — Wird durch $SnCl_2$ und Salzsäure zu 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl reduziert. Bei der Reduktion mit $NaHSO_3$ entsteht neben 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl eine Verbindung [= 5.3'.5'-Tribrom-4.4'-dioxy-diphenyl-sulfonsäure-(3)?], die beim Eindampfen mit Silbernitrat-Lösung 5.3'.5'-Tribrom-3-nitro-4.4'-dioxy-diphenyl(?) liefert. Bei Einw. von Na_2SO_3 entsteht eine Verbindung [= 5.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(3.3')(?)], die beim Nitrieren 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-diphenyl liefert. Einw. von $AgHSO_3$: M. Liefert mit überschüssigem Alkali das Chinhydron (S. 389). Bei längerem Kochen mit Acetanhydrid erhält man das Diacetat des 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyls und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 190° (= 5.3'.5'-Tribrom-3.4.4'-triacetoxy-diphenyl?).

Chinhydron aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4') und 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{10}O_4Br_8 = C_{12}H_4O_2Br_4 + C_{12}H_6O_2Br_4$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Alkali auf 3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4') (MOIR, *C.* **1918** II, 1665). Durch Oxydation von 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl mit Ammoniumpersulfat oder Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung (M.). — Grünlichbraune, metallisch glänzende Nadeln mit 2 Mol H_2O. — Beim Erwärmen der Salze mit Acetanhydrid erhält man das Diacetat des 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyls und anscheinend 3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4'). — $Na_2C_{24}H_8O_4Br_8$ + aq. Dunkelblau. Sehr wenig löslich in Wasser. — $K_2C_{24}H_8O_4Br_8 + 2H_2O$.

3.5.3'.5'-Tetrajod-diphenochinon-(4.4') $C_{12}H_4O_2I_4$ = $O:C_6H_2I_2:C_6H_2I_2:O$ *(S. 742)*. Die Verbindung besitzt nicht diese, von BOUGAULT (*C. r.* **146**, 1404) angenommene Konstitution, sondern ist als ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt der Zusammensetzung $(C_6H_2OI_2)_x$ aufzufassen, dem man keine bestimmte Konstitution zuschreiben kann (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 135; vgl. a. W., *Am. Soc.* **38**, 2475). Vgl. ferner den Artikel 2.4.6-Trijod-phenol (Ergw. Bd. VI, S. 112).

3. ***1[1].1[2]-Dioxo-1-äthyl-naphthalin, α-Naphthyl-glyoxal*** $C_{12}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel.

Monoxim, Oximinomethyl-α-naphthyl-keton $C_{12}H_9O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton, Isoamylnitrit und Natriumalkoholat in Alkohol unter Kühlung (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1307; PICTET, MANEVITCH, *C.* **1913** I, 1032; MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 605). — Farblose Nadeln (aus Chloroform) (L., R.); hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (P., MAN.). F: 183° (L., R.; P., MAN.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (L., R.; P., MAN.); löslich in Alkalien mit gelber Farbe (P., MAN.). — Bei Reduktion mit $SnCl_2$ und alkoh. Salzsäure unter Kühlung entsteht Aminomethyl-α-naphthyl-keton (L., R.; P., MAN.; MAD.). — Natriumsalz. Gelbrot bis rot (L., R.; P., MAN.).

2. α-Benzal-α'-[campheryl-(3)]-aceton $C_{20}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus [d-Campheryl-(3)]-aceton und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 338). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. $[\alpha]_D^{20}$: +47,37° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol: R., W., T., *Helv.* **1**, 317. — Bei längerer Einw. von $NaHSO_3$ entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 48—50° (Nadeln).

3. 2.2-Diäthyl-4.5;6.7-bis-[4.4-diäthyl-cyclopenteno-(1.2)]-indandion-(1.3) $C_{27}H_{38}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht neben anderen Produkten, wenn man 2.2-Diäthyl-hydrinden mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 umsetzt, das Reaktionsprodukt mit Zink und konz. Salzsäure reduziert und dann noch einmal mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 behandelt (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 35). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 62—63°. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure bei 140—150° Mellitsäure.

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. 1.2-Dioxo-acenaphthen, Acenaphthenchinon $C_{12}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 744)*. *B.* Aus dem Acenaphthenchinon-monoxim vom Schmelzpunkt 220° beim Erwärmen mit 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REISSERT, *B.* **44**, 1752). Man kocht das Alkoholat des Perinaphthindantrions mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung (ERRERA, AJON, *G.* **44** II, 92). — Gibt bei Einw. von Natronlauge eine Verbindung $C_{12}H_6O_2$ + NaOH (S. 390), die bei energischer Behandlung mit Alkalien Naphthalaldehydsäure, mit Säuren Acenaphthenchinon liefert (KALLE & Co., D. R. P. 243536; *C.* **1912** I, 455; *Frdl.* **10**, 534). Acenaphthenchinon liefert bei Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser eine Verbindung vom Schmelzpunkt 248° (gelbliche Prismen aus Tetrachloräthan; die tiefblauen Alkalisalze sind in Wasser fast unlöslich); bei Reduktion

des Acenaphthenchinons oder der Verbindung vom Schmelzpunkt 248° mit Eisenspänen und Essigsäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 254° (Nadeln aus Alkohol; liefert mit wenig Alkali farblose oder schwach blaue Salze, mit überschüssigem Alkali tief violettblaue Salze) (KALLE & Co., D. R. P. 224979; *C.* 1910 II, 699; *Frdl.* 10, 196). Gibt mit Benzol und $AlCl_3$ bei Wasserbadtemperatur 2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen (ZSUFFA, *B.* 43, 2917). Beim Erhitzen mit Resorcin und wasserfreiem $ZnCl_2$ auf 180° erhält man die Verbindung $C_{10}H_6\langle{}^{C<{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}>O}_{CO}$ (Syst. No. 2543) (Zs.). Acenaphthenchinon gibt mit Thiodiglykolsäureester und Natriummethylat in Methanol die Verbindung $C_{10}H_6\langle{}^{C(OH)\cdot CH(CO_2H)}_{C(OH)\cdot CH(CO_2H)}\rangle S$ (Syst. No. 2617) (HINSBERG, *B.* 43, 905). Liefert mit Dimethylanilin und konz. Salzsäure bei 150° 2-Oxo-1.1-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acenaphthen (Zs.). Acenaphthenchinon gibt mit 2-Amino-diphenylamin in warmem Eisessig bei nachfolgendem Zusatz von Salpetersäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3492) (ULLMANN, CASSIRER, *B.* 43, 441); analog verläuft die Kondensation mit 2.4-Diamino-diphenylamin (U., C.) und mit 3-Äthoxy-6-amino-diphenylamin (LIEBERMANN, Zs., *B.* 44, 855). — Überführung von Acenaphthenchinon in Küpenfarbstoffe: KALLE & Co., D. R. P. 224158, 236536, 243536; *C.* 1910 II, 514; 1911 II, 325; 1912 I, 455; *Frdl.* 10, 534, 536, 540; Höchster Farbw., D. R. P. 235811, 258099; *C.* 1911 II, 245; 1913 I, 1376; *Frdl.* 10, 545; 11, 311; vgl. a. *Schultz, Tab.* No. 907. Kondensation mit aromatischen Hydrazinen zu Farbstoffen: LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* 1913 I, 1375; *Frdl.* 11, 399. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 178° (AUWERS, *A.* 378, 251; CRUTO, *G.* 45 II, 330); das Mono-p-brom-phenylhydrazon schmilzt bei 193° (CR., *G.* 45 II, 334). — Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_{12}H_6O_2 + NaOH$. Löslich in Wasser, läßt sich aussalzen (KALLE & Co., D. R. P. 243536; *C.* 1912 I, 455; *Frdl.* 10, 534). Verhalten gegen Alkalien und Säuren s. o.

$C_{10}H_6\langle{}^{C\cdot N}_{C\cdot N}\rangle C_6H_4$ (am N: O_2N, C_6H_5)

S. 744, Z. 19 v. u. statt „peri-Naphthaldehydsäure" lies „Naphthalaldehydsäure".

S. 744, Z. 16 v. u. statt „(S. 842)" lies „(S. 843)".

Acenaphthenchinon-monoxime $C_{12}H_7O_2N = O:C_{12}H_6:N\cdot OH$.

a) Form vom Schmelzpunkt 220° bezw. 230° *(S. 745)*. *B.* Diese Form entsteht neben der Form vom Zersetzungspunkt 207°, wenn man Acenaphthen in siedendem Amylalkohol mit Amylnitrit und Chlorwasserstoff behandelt; bei Anwendung von Äthylnitrit-Dampf ist die Ausbeute geringer (REISSERT, *B.* 44, 1750; vgl. a. KALLE & Co., D. R. P. 228698, 232714; *C.* 1910 II, 1842; 1911 I, 1094; *Frdl.* 10, 198, 538). Beim Kochen des Oxims vom Zersetzungspunkt 207° mit Eisessig (R.). — Schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 220° oder etwas höher unter Dunkelfärbung, wird dann wieder fest und verflüssigt sich vollständig zwischen 290° und 300° (R.; K. & Co.). Ist in Sodalösung viel leichter löslich als die Form vom Zersetzungspunkt 207° (R.). — Gibt beim Erwärmen mit 75%iger Schwefelsäure Acenaphthenchinon (R.; K. & Co.).

b) Form vom Zersetzungspunkt 207°. *B.* s. o. — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 207° plötzlich unter schwacher Verpuffung (R.). — Geht bei längerem Kochen mit Eisessig in das Oxim vom Schmelzpunkt 220° über (R.). Gibt beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure Naphthalimid bezw. Naphthalsäure und NH_3 (R.; K. & Co., D. R. P. 232714; *C.* 1911 I, 1094; *Frdl.* 10, 538). — Überführung in Küpenfarbstoffe: K. & Co., D. R. P. 232714, 233473; *C.* 1911 I, 1094, 1266; *Frdl.* 10, 538, 539; vgl. a. KARDOS, D. R. P. 276357; *C.* 1914 II, 447; *Frdl.* 12, 492.

Acenaphthenchinon-dioxim $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{12}H_6(:N\cdot OH)_2$ *(S. 746)*. Gibt bei der Alkalischmelze einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (KARDOS, D. R. P. 276357; *C.* 1914 II, 447; *Frdl.* 12, 492).

1-Oxo-2-diazo-acenaphthen, Diazo-acenaphthenon $C_{12}H_6ON_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CN_2}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen des Acenaphthenchinon-monohydrazons vom Schmelzpunkt 140° *(Hptw.* Syst. No. 3571; vgl. *Hptw. Bd. VII, S. 744 Anm. 1)* mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol (BERREND, HERMS, *J. pr.* [2] 60, 16; H., *C.* 1899 I, 114; STAUDINGER, *B.* 49, 1970 Anm. 2). — Braungelbe Krystalle (aus Äther). F: 92—94° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (B., H.). — Verpufft bei höherem Erhitzen (B., H.; ST.). Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht 2.2-Dibrom-1-oxo-acenaphthen *(Hptw. Bd. VII, S. 410)* (B., H.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_2$.

1. *Fluorenchinon-(2.7)* $C_{13}H_8O_2$ = O:C₆H₃(CH₂)C₆H₃:O.

9.9-Dichlor-fluorenchinon-(2.7) $C_{13}H_6O_2Cl_2$ = O:C₆H₃(CCl₂)C₆H₃:O. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2)[1] mit PCl_5 auf 250° (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 222). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform; unlöslich in Alkalien.

2. *1.3-Dioxo-4.5-benzo-hydrinden, „Naphthindandion“* $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester mit Essigester und Natriumdraht auf dem Wasserbad (NOTO, *G.* **45** II, 127, 427). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Benzol und Äther; sehr leicht löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Liefert mit Alkali und Dimethylsulfat eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$ (s. u.). — $NaC_{13}H_7O_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 220° (Zers.).

Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Naphthindandion in verd. Kalilauge (NOTO, *G.* **45** II, 130). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Methanol, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge.

3. *1.8-Malonyl-naphthalin, „Perinaphthindandion-(1.3)“*[2] bezw. *„Oxy-oxoperinaphthinden“* $C_{13}H_8O_2$ = $C_{10}H_6<{}^{CO}_{CO}>CH_2$ bezw. $C_{10}H_6<{}^{C(OH)}_{CO}>CH$. *B.* Aus Naphthalin und Malonylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BASF, D. R. P. 283365; *C.* **1915** I, 965; *Frdl.* **12**, 496). Aus Naphthalsäureanhydrid, Malonester und $ZnCl_2$ bei 170° bis 175°; die Verbindung wird über den Äthyläther (Syst. No. 753) gereinigt (ERRERA, *G.* **41** I, 191). — Gelbe bezw. rotbraune Krystalle. Bräunt sich bei 250° und schmilzt bei ca. 265° (E.). Sehr wenig löslich in Wasser, Benzin, Xylol und Petroläther, leichter in Alkohol und Essigsäure; die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Essigsäure wird durch die Gegenwart größerer Mengen von Mineralsäuren, besonders von Schwefelsäure stark erhöht; löslich in schwachen Basen und Alkalicarbonaten (E.). — Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in siedender Essigsäure die Verbindung $C_{10}H_6<{}^{CO}_{C}>C{-}C<{}^{CO}_{C}>C_{10}H_6$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2488) (ERRERA, CUFFARO, *G.* **41** II, 808). Mit $KMnO_4$ in Kalilauge erhält man Naphthalin-carbonsäure-(1)-oxalylsäure-(8) $HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$ (E., C.). Beim Kochen mit Benzaldehyd und wenig Pyridin in Alkohol entsteht Benzal-bis-perinaphthindandion (Syst. No. 732) (E., C., *G.* **41** II, 812). Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung den Methyläther der Enolform (Syst. No. 753) (E.). Liefert mit Phenylhydrazin in siedender Essigsäure die Verbindung $C_{10}H_6<{}^{CO}_{C(OH)}>C \cdot NH_2$ (Syst. No. 1877) (E., *G.* **44** II, 19). — Gibt mit alkal. Kondensationsmitteln einen violetten Farbstoff (BASF).

Methyl- und Äthyläther s. Syst. No. 753.

5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) $C_{13}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Nitro-naphthalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Malonester und $ZnCl_2$ auf 160—180° (CALDERARO, *G.* **45** II, 131). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schwärzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, schwer in siedendem Eisessig. Mit roter Farbe löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol das entsprechende Nitrodioxyoxoperinaphthinden $O_2N \cdot C_{10}H_5<{}^{CO}_{C(OH)}>C \cdot OH$ (Syst. No. 780). — $NaC_{13}H_6O_4N$. Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

[1]) Diese Konstitution kommt nach COURTOT, GEOFFREY (*C. r.* **180**, 1665) der von J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID (*A.* **390**, 220) als 2.7.9.9-Tetraoxy-fluoren beschriebenen Verbindung zu.

[2]) Bezifferung des Perinaphthindans in diesem Handbuch s. nebenstehende Formel.

Methyl- und Äthyläther und Acetat s. Syst. No. 753.

6-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) $C_{13}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_5 <\substack{CO\\CO}> CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Nitro-naphthalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Malonester und $ZnCl_2$ auf 160—180° (CALDERARO, *G.* **46** I, 261). — Rotbraune krystallinische Krusten (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 300° dunkel. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Alkalien. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol erhält man das entsprechende Nitrodioxyoxoperinaphthinden (Syst. No. 780). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Äthyläther und Acetat s. Syst. No. 753.

4. ***2-Oxo-acenaphthen-aldehyd-(1), Acenaphthenonaldehyd*** bezw. ***2-Oxy-acenaphthylen-aldehyd-(1)*** $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_6 <\substack{CO\\CH \cdot CHO}$ bezw. $C_{10}H_6 <\substack{C \cdot OH\\ \| \\ C \cdot CHO}$ [1]. *B.* Durch Kochen von Acenaphthen-thionaphthen-indigo (Syst. No. 2488) mit 10%iger alkoholischer Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 246338; *C.* **1912** I, 1741; *Frdl.* **11**, 200). — Fast farblose Blättchen (aus verd. Alkohol).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***α.α'-Dioxo-dibenzyl, α.β-Dioxo-α.β-diphenyl-äthan, Diphenyldiketon, Dibenzoyl, Benzil*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 747).*

Bildung und Darstellung. Neben Benzophenon bei der Einw. von Oxalylbromid auf Benzol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumbromid (STAUDINGER, *B.* **45**, 1596). Man leitet Dicyan in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ein und versetzt die Reaktionsflüssigkeit nach 3—4 Tagen mit verd. Salzsäure (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2458). — *Darst.* Man erhitzt 1,7 kg Benzoin 2 Stdn. lang mit einer Lösung von 4,1 kg Kupfersulfat in 4 kg Pyridin + 1,6 kg Wasser auf dem Dampfbad, gießt die Kupfersulfat-Pyridin-Lösung (die nach $1^1/_2$-tägigen Durchleiten eines Luftstroms und Zufügen von 200 g Pyridin wieder gebrauchsfertig ist) ab und reinigt das rohe Benzil durch Waschen mit Wasser, Erhitzen mit verd. Salzsäure und Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff; Ausbeute an reinem Benzil ca. 86% der Theorie (Organic Syntheses **6** [New York 1926], S. 6).

Physikalische Eigenschaften. Krystallisationsgeschwindigkeit: GRINAKOWSKI, Ж. **45**, 1244; *C.* **1913** II, 2076. $D_4^{40,1}$: 1,1396 (unterkühlt); $D_4^{80,85}$: 1,1057 (unterkühlt); D_4^{97}: 1,0949; $D_4^{139,1}$: 1,0769 (GR.); D^{94}: 1,1036 (VANSTONE, *Soc.* **103**, 1837). Oberflächenspannung der Schmelze zwischen 70,4° (36,09 dyn/cm) und 137,1° (30,01 dyn/cm): GR. Benzilkrystalle sind opt.-akt.; für eine Schichtdicke von 1 mm ist a_D: 25° (VAN DER VEEN, *Z. Kr.* **51**, 557). Lichtemission bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen oder ultraviolettem Licht bei tiefer Temperatur: GOLDSTEIN, *C.* **1911** II, 342; *Phys. Z.* **12** [1911], 616. Dielektr.-Konst. bei 95°: 4,14 (CAUWOOD, TURNER, *Soc.* **107**, 281). Piezoelektrische Eigenschaften: v. D. V. — Thermische Analyse der Gemische mit Antimontrichlorid: VANSTONE, *Soc.* **105**, 1500; mit Antimontribromid (Eutektikum bei 36° und 58,5 Mol.-% Antimontribromid): V.; mit Chloressigsäure, Trichloressigsäure und Benzoesäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 158. Thermische Analyse der binären Gemische mit Dibenzyl (Eutektikum bei 41,2° und 31,8 Mol.-% Benzil): V., *Soc.* **103**, 1832; vgl. MASCARELLI, MUSATTY, *R. A. L.* [5] **19** I, 216; *G.* **41** I, 108; mit Stilben (Eutektikum bei 76,8° und 71,5 Mol.-% Benzil) und mit Hydrobenzoin (Eutektikum bei 85,8° und 82,0 Mol.-% Benzil): V., *Soc.* **103**, 1835. Thermische Analyse der Gemische mit Benzoin: V., *Soc.* **103**, 1834; BENRATH, *J. pr.* [2] **87**, 421; mit Benzanilid und Azobenzol: V., *Soc.* **103**, 1833. Dampfdrucke von Lösungen in Methanol und Alkohol bei 15°: TOWER, GERMANN, *Am. Soc.* **36**, 2454; von Lösungen in Alkohol und Benzol bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 430, 434. Dichte von Lösungen in Äther, Chloroform, Essigester, Benzol, Nitrobenzol und Toluol: TYRER, *Soc.* **97**, 2629. Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol bei 15°: TOWER, *Am. Soc.* **38**, 837. LUDWIG-SORETsches Phänomen in Benzol-Lösung: EILERT, *Z. anorg. Ch.* **88**, 25. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49**, 216.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] wurde diese Verbindung genauer von FRIEDLÄNDER, HERZOG, v. VOSS (*B.* **55**, 1598) beschrieben.

Chemisches Verhalten. Benzil wird beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser zu Benzoesäure oxydiert (KLINGER, MARTINOFF, A. 389, 237). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure Dibenzyl (CLEMMENSEN, B. 47, 683). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei —10° bis +2° 3.3'-Dinitro-benzil (KL., M., A. 389, 232)[1]; beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 50—55° entsteht Benzilnitrat (s. u.) (REDDELIEN, J. pr. [2] 91, 237). Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzil im Sonnenlicht: PATERNÒ, G. 44 I, 238. Bei Einw. von Antimonpentachlorid auf Benzil entsteht hauptsächlich Hexachlorbenzol neben geringen Mengen einer Säure (Perchlorbenzoesäure?) (STEINER, M. 36, 827). Umsetzung von Benzil im Sonnenlicht mit Trimethyläthylen: PA., G. 44 I, 158; mit Benzaldehyd: KLINGER, A. 382, 221. Benzil liefert beim Erwärmen mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol die beiden β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 137° und 168° (BESCHKE, A. 384, 152). Benzil kondensiert sich in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat mit Diglykolsäuredimethylester zu 3.4-Diphenyl-furan-carbonsäure-(2) (HINSBERG, B. 45, 2417), mit Thiodiglykolsäurediäthylester zu 3.4-Diphenyl-thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (HI., B. 43, 902). Durch längeres Aufbewahren von Benzil mit o-Xylylendicyanid in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat und Zufügen von verd. Alkohol zur Reaktionsflüssigkeit erhält man 2.3-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)-amidnitril (HI., B. 43, 1362). Benzil gibt beim Erhitzen mit Benzidin in Eisessig N.N'-Bis-[α-benzoyl-benzal]-benzidin (Syst. No. 1786) (CAIN, MICKLETHWAIT, Soc. 105, 1440; vgl. FERRISS, TURNER, Soc. 117, 1140; LE FÈVRE, TURNER, Soc. 1926, 2480). Bei der Kondensation mit α-Thienylmagnesiumjodid entsteht ms-Thienyl-(2)-benzoin (?) (Syst. No. 2516) (THOMAS, COUDERC, Bl. [4] 23, 327). Benzil gibt beim Kochen mit 1 Mol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin 3-Phenyl-4-[α-benzoyl-benzal]-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) (A. MEYER, Bl. [4] 13, 1000).

Benzil wird durch gärende Hefe zu inaktivem und einer geringen Menge schwach linksdrehendem Benzoin reduziert (NEUBERG, NORD, B. 52, 2253). Geht im Organismus des Kaninchens in o-Benzyl-benzoesäure über (SIEBURG, HARLOFF, H. 108, 200).

Benzilnitrat $C_{14}H_{10}O_2 + HNO_3$. *B.* Aus Benzil und Salpetersäure (D: 1,40) bei 50° bis 55° (REDDELIEN, J. pr. [2] 91, 237). Zersetzliche gelbe Prismen. Ist bei 50° geschmolzen. — Über Benzilnatrium vgl. BECKMANN, PAUL, A. 266, 23; NEF, A. 308, 286. — Benzilkalium $C_{14}H_{10}O_2K$. *B.* Aus 4-Phenyl-benzophenon-kalium und Benzil in Äther (SCHLENK, THAL, B. 46, 2850). Violetter Niederschlag.

Funktionelle Derivate des Benzils.

α-Benzilmonoxim $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$ *(S. 757).* Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, Soc. 101, 554. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des freien Oxims in Alkohol und des Natriumsalzes in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, B. 43, 1659. — α-Benzilmonoxim gibt mit Monochloramin in verd. Natronlauge Phenylbenzoyl-diazomethan (S. 395) und Benzonitril (FORSTER, Soc. 107, 266). Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol Benzil-monohydrazon (FORSTER, DEY, Soc. 101, 2235).

β-Benzilmonoxim $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$ *(S. 758).* Dampfdrucke von Lösungen in Benzol bei 75°: INNES, Soc. 113, 418, 432. Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, Soc. 101, 554. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des freien Oxims in Alkohol und des Natriumsalzes in natriumäthylat-haltigem Alkohol: HANTZSCH, B. 43, 1659. — β-Benzilmonoxim gibt beim Hydrieren in salzsäure-haltigem verdünntem Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium Diphenyloxäthylamin vom Schmelzpunkt 165° (Syst. No. 1859) (RABE, B. 45, 2166; Priv.-Mitt.). Liefert mit Monochloramin in verd. Natronlauge Phenylbenzoyl-diazomethan (S. 395) und Benzonitril (FORSTER, Soc. 107, 267). Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht Benzil-oximhydrazon (FORSTER, DEY, Soc. 101, 2237; DARAPSKY, SPANNAGEL, J. pr. [2] 92, 288).

α-Benzildioxim, „syn-Benzildioxim" $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$ *(S. 760).* *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von γ-Benzildioxim (BECKMANN, KÖSTER, A. 274, 24). Das Nickelsalz entsteht beim Aufbewahren der gesättigten wäßrigen Lösung von β-Benzildioxim mit einer ammoniakalischen Nickelsalz-Lösung (ATACK, Soc. 103, 1319). — *Darst.* Man kocht eine Lösung von 10 g Benzil in 50 cm³ Methanol 6 Stdn. lang mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 8 g Hydroxylaminhydrochlorid (ATACK, Ch. Z. 37, 773; vgl. a. v. AUWERS, B. 50, 952). — Blättchen (aus Aceton). F: 237° (Zers.) (A., Ch. Z. 37, 773; Soc. 103, 1318). Mol.-Refr.: TSCHUGAJEW, KOCH, C. r. 158, 261. — Über die Verwendung von α-Benzildioxim zur Bestimmung von Nickel und für dessen Trennung von anderen Metallen vgl. ATACK, Ch. Z. 37, 773; GROSSMANN, MANNHEIM, B. 50, 708; STREBINGER, Ch. Z. 42, 242; KELLEY, CONANT, C. 1917 I, 129. —

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von CHATTAWAY, COULSON, Soc. 1926, 1070; 1928, 1080.

$Ni(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$ *(S. 760)*. Rote Krystalle (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und verd. Essigsäure, leicht löslich in wäßr. Kaliumcyanidlösung (Atack, *Soc.* 103, 1318; *Ch. Z.* 37, 773). Ist beständig gegen verd. Säuren. Bleibt beim Erhitzen auf 180° unverändert.

β-Benzildioxim, „anti-Benzildioxim" $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ *(S. 761)*. F: 206—207° (Atack, *Soc.* 103, 1319). Mol.-Refr.: Tschugajew, Koch, *C. r.* 158, 261. — Die gesättigte wäßrige Lösung gibt bei längerem Aufbewahren mit einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung das Nickelsalz des α-Benzildioxims; in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung entsteht neben geringen Mengen dieses Salzes vorwiegend das Nickelsalz des γ-Benzildioxims (Atack, *Soc.* 103, 1319).

γ-Benzildioxim, amphi-Benzildioxim $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ *(S. 763)*. *B.* Das Nickelsalz entsteht beim Aufbewahren von β-Benzildioxim mit einem Nickelsalz in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (Atack, *Soc.* 103, 1320). — Geht beim Einleiten' von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung in α-Benzildioxim über (Beckmann, Köster, *A.* 274, 24). {γ-Benzildioxim liefert mit Schwermetallen keine Komplexverbindungen (Tschugajew, *Z. anorg. Ch.* 46, 149, . . . 159)}; vgl. jedoch Atack, *Soc.* 103, 1317. — $NiC_{14}H_{10}O_2N_2$. Gelbrote Krystalle mit 1 Mol Chloroform (aus Chloroform). Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_2$ Mol Benzol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Methanol, Alkohol und Petroläther, löslich in Benzol, Pyridin, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff (Atack, *Soc.* 103, 1317, 1320). Wird aus einer Lösung in sehr verd. Essigsäure durch verd. Ammoniak teilweise unverändert gefällt. Zersetzt sich bei 180° unter teilweisem Übergang in das Nickelsalz des α-Benzildioxims. Wird durch konz. Salzsäure unter Bildung von β-Benzildioxim zersetzt. Ist beständig gegen Alkalien und Kaliumcyanidlösung.

Benzil-monohydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der früher als Phenyl-benzoyl-hydrazimethylen aufgefaßten Verbindung zu (vgl. Forster, Zimmerli, *Soc.* 97, 2161; Staudinger, Kupfer, *B.* 44, 2198, 2203; St., Hammet, *Helv.* 4, 217, 228). — *B.* Durch Kochen von Benzil mit 1 Mol Hydrazinhydrat in wenig Alkohol (Curtius, Thun, *J. pr.* [2] 44, 176). Durch Behandeln von α-Benzilmonoxim mit Hydrazinhydrat in Alkohol (Forster, Dey, *Soc.* 101, 2235). — Schuppen. F: 151° (Zers.) (C., Th.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (C., Th.). — Zerfällt bei der Destillation in Desoxybenzoin und Stickstoff (C., Th.). Bei 2-stdg. Erhitzen auf 240° unter 14 mm Druck (Staudinger, Kupfer, *B.* 44, 2198), bei kurzer Einw. von konz. Schwefelsäure (C., Kastner, *J. pr.* [2] 83, 226) oder beim Erhitzen mit Benzil auf 200° (C., K.) entsteht Phenylbenzoylketazin. Wird durch Quecksilberoxyd in Benzol zu Phenyl-benzoyl-diazomethan (S. 395) oxydiert (C., Th.). Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol erhält man ein amorphes, gelbes, nur in Pyridin und Nitrobenzol lösliches Pulver, das bei 280° nicht geschmolzen ist (Darapsky, Spannagel, *J. pr.* [2] 92, 289).

Benzil-mono-methylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Benzil mit Methylhydrazinsulfat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Forster, Cardwell, *Soc.* 103, 868). Aus Phenyl-benzoyl-diazomethan und Methylmagnesiumjodid in Äther (F., C.). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Phenylbenzoylketazin $C_{28}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N—]_2$ *(S. 763)*. *B.* Aus Benzil-monohydrazon durch Erhitzen auf 240° unter 14 mm Druck (Staudinger, Kupfer, *B.* 44, 2206), durch kurze Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (Curtius, Kastner, *J. pr.* [2] 83, 225) oder durch Erhitzen mit Benzil auf 200° (C., K.). — Krystalle (aus Benzol). F: 202° (C., K.), 195—196° (St., K.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol und Eisessig (C., K.). — Wird durch Säuren oder Alkalien in Benzil und Hydrazin gespalten (C., K.).

Benzil-oxim-hydrazon $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Benzilmonoxim in Alkohol mit Hydrazinhydrat (Forster, Dey, *Soc.* 101, 2237; Darapsky, Spannagel, *J. pr.* [2] 92, 288). — Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Xylol). F: 170° (F., Dey), 167—168° (Dar., Sp.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, löslich in 8 Tln. heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther (F., Dey); unlöslich in Wasser (Dar., Sp.). Die Lösung in Alkalien ist farblos (F., Dey). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung (F., Dey). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad inakt. nicht spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Dar., Sp.).

Benzil-oxim-isopropylidenhydrazon $C_{17}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Benziloximhydrazon mit Aceton (Forster, Dey, *Soc.* 101, 2238). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150,5°. Schwer löslich in Benzol, sonst leicht löslich.

Benzil-oxim-benzalhydrazon $C_{21}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (Zers.) (FORSTER, DEY, *Soc.* **101**, 2238). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther.

Formylderivat des Benziloximhydrazons $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_{14}H_{12}ON_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen von Benziloximhydrazon mit Ameisensäure (D: 1,2) (FORSTER, DEY, *Soc.* **101**, 2237). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 211°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther, löslich in Äther und Chloroform. Wird aus den gelben alkalischen Lösungen durch Säuren unverändert abgeschieden.

Benzil-oximacetat-acetylhydrazon $C_{18}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benziloximhydrazon und Eisessig oder besser Acetanhydrid (FORSTER, DEY, *Soc.* **101**, 2237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. Die Lösungen in Alkalien sind gelb.

Benzil-dihydrazon $C_{14}H_{14}N_4 = H_2N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der früher als Diphenyl-bis-hydrazimethylen aufgefaßten Verbindung zu (vgl. den Artikel Benzil-monohydrazon). — *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 5 g Benzil in wenig Alkohol mit 3 g Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 183). Durch Erhitzen von Phenylbenzoylketazin mit Hydrazinhydrat auf 130° (C., BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (C., TH.; C., BL.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt bei 200° in Phenylbenzylketazin, Stickstoff und Ammoniak (C., TH.). Gibt beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Benzol Tolan (C., TH., *J. pr.* [2] **44**, 186). Wird durch Säuren in der Kälte in Benzil und Hydrazin zerlegt (C., TH.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 238° (C., TH.). Bei langsamem Erhitzen mit Benzil auf 140° erhält man eine Verbindung $C_{28}H_{18}ON_2$ (?) [gelbe Krystalle; F: 179°] und eine Verbindung $C_{30}H_{24}ON_4$ (?) [gelbe Krystalle; F: 268°] (C., KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 232).

Phenyl-benzoyl-diazomethan, Diazodesoxybenzoin, Azibenzil $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \vdots N$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)\langle{N \atop N}$ [1]). *B.* Durch Behandeln von α- oder β-Benzilmonoxim mit Monochloramin in verd. Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **107**, 266). Durch Schütteln einer kalten Benzol-Lösung von Benzilmonohydrazon mit Quecksilberoxyd (CURTIUS, *B.* **22**, 2162; C., THUN, *J. pr.* [2] **44**, 182). — Ziegelrote Tafeln (aus Äther). F: 79° (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1911). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (C., TH.; vgl. ST., SIEGWART, *B.* **49**, 1921 Anm. 1). — Verpufft beim Erhitzen (C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 546). Geschwindigkeit der Zersetzung von in Cumol gelöstem Phenyl-benzoyl-diazomethan bei 100° und in Gegenwart von Essigsäure, Chloressigsäure und Dichloressigsäure bei 0°: ST., G. Phenyl-benzoyl-diazomethan gibt beim Erwärmen in Benzol im Kohlendioxydstrom auf 50—60° Diphenylketen (SCHROETER, *B.* **42**, 2346; D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1309; vgl. STAUDINGER, *B.* **44**, 1622). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man Desoxybenzoin (C., L., *J. pr.* [2] **44**, 549). Phenyl-benzoyl-diazomethan gibt mit Brom in Chloroform ms.ms-Dibrom-desoxybenzoin (C., L.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht ms-Chlor-desoxybenzoin (C., L.). Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf die Benzol-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht Phenyldinitromethan (WIELAND, REISENEGGER, *A.* **401**, 246). Beim Behandeln von Phenyl-benzoyl-diazomethan mit Schwefelwasserstoff in Alkohol in Gegenwart von wenig Ammoniak entsteht 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiodiazol (ST., SIEGWART, *B.* **49**, 1921). Phenyl-benzoyl-diazomethan gibt beim Erwärmen mit Methanol im Kohlensäurestrom Diphenylessigsäuremethylester und dl-Benzoinmethyläther; reagiert analog mit Alkohol (SCHROETER, *B.* **42**, 3361). Gibt mit Oxalylchlorid in Benzol α- und β-Tolandichlorid und andere Produkte; reagiert analog mit Oxalylbromid (ST., *B.* **49**, 1971). Liefert mit Phosgen in der Kälte sehr langsam Phenylbenzoyl-chloressigsäurechlorid, bei Wasserbadtemperatur Diphenylketen, bei 20-stdg. Erhitzen auf 130° Diphenylmalonsäuredichlorid (ST.). Beim Kochen mit Chinon in Xylol-Lösung entsteht ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-chinodimethan (ST.). Phenyl-benzoyl-diazomethan gibt mit Methylmagnesiumjodid Benzil-monomethylhydrazon, mit Phenylmagnesiumbromid eine Verbindung $C_{27}H_{22}ON_4$ (s. u.) (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 868).

Verbindung $C_{27}H_{22}ON_4$. *B.* Aus Phenyl-benzoyl-diazomethan und Phenylmagnesiumbromid in Äther (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 868). — Rote Nadeln (aus Methanol). F: 152°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot und wird auf Zusatz von wenig Wasser smaragdgrün. — Liefert in Alkohol mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung 2.5-Diphenyl-1.2.3.4-tetrazol und Benzoesäure. Beim Kochen mit Hydroxylaminacetat in verd. Alkohol entsteht

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der zweiten Formulierung als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 3572) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol. Gibt mit Acetanhydrid ein Acetylderivat (gelb, amorph; F: 99°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Petroläther). — $C_{27}H_{22}ON_4$ + HCl. Bräunliches Pulver. Zersetzt sich bei 152°. Löst sich mit gelber Farbe in absol. Alkohol; auf Zusatz von Wasser tritt Spaltung ein.

Substitutionsprodukte des Benzils.

4.4'-Dichlor-benzil $C_{14}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 765). B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4.4'-Dichlor-tolantetrachlorid mit 80%iger Essigsäure auf 170° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **97**, 1967). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 178°.

4.4'-Dibrom-benzil $C_{14}H_8O_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ *(S. 765).* Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig 4.4'-Dibrom-desoxybenzoin (BILTZ, *B.* **43**, 1819). Bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 4.4'-Dibrom-benzil bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4.4'-Dibrom-benzilsäure (B.). Beim Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid in Essigsäure erhält man 3-Oxy-5.6-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazin (Syst. No. 3881) (B.). 4.4'-Dibrom-benzil gibt beim Kochen mit N-Methyl-harnstoff und Natriumäthylat in Alkohol 3-Methyl-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin (Syst. No. 3595) (B., BEHRENS, *B.* **43**, 1990). Beim Kochen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff und Natriumäthylat in Alkohol erhält man 4.5-Dioxy-1.3-dimethyl-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-4.5-dihydro-glyoxalon-(2) (Syst. No. 3636) (B., BE.). Beim Erhitzen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff und Eisessig im Rohr auf 210° entsteht 1.3-Dimethyl-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin (Syst. No. 3595) (B., BE., *B.* **43**, 1989). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 189° (B., *B.* **43**, 1816).

Monoxim $C_{14}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Br$. Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 159—160° (BILTZ, *B.* **43**, 1816).

4.4'-Dijod-benzil $C_{14}H_8O_2I_2 = C_6H_4I\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4.4'-Dijod-benzoin durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 283). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 255°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Monoxim des 2.4-Dinitro-benzils, ω-Oximino-ω-[2.4-dinitro-phenyl]-acetophenon $C_{14}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln einer Benzol-Lösung von Phenyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton mit Chlorwasserstoff und Isoamylnitrit (BORSCHE, *A.* **390**, 28). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 174° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung 6-Nitro-3-benzoyl-indoxazen (Syst. No. 4283).

2.2'-Dinitro-benzil $C_{14}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Diese Konstitution kommt dem x.x-Dinitro-benzil von GOLUBEW *(S. 766)* zu (KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1218). — *B.* Durch Oxydation von 2.2'-Dinitro-tolan mit Chromsäure in siedendem Eisessig (K., HAAS). Aus Desoxybenzoin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (K., HAAS). — Gelbe Prismen (aus Toluol). F: 206° (K., HAAS). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Dindol (Syst. No. 3488) (HELLER, *B.* **50**, 1203; vgl. GOLUBEW, Ж. **13**, 29; *B.* **17** Ref., 581).

3.3'-Dinitro-benzil $C_{14}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$[1]). *B.* Aus Benzil und Salpetersäure (D: 1,52) bei —10° bis +2° (KLINGER, MARTINOFF, *A.* **389**, 234). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Liefert beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser m-Nitro-benzoesäure.

2. ***2¹.2'¹-Dioxo-2.2'-dimethyl-diphenyl, 2.2'-Diformyl-diphenyl, Diphenyl-dialdehyd-(2.2')*** $C_{14}H_{10}O_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2.2'-Bis-dibrommethyl-diphenyl mit Kaliumoxalat und verd. Alkohol (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2112). Durch Erhitzen von o-Jod-benzaldehyd mit Kupferpulver auf 210—220° (MAYER, *B.* **44**, 2304). Durch Zufügen von Salzsäure zur heißen alkoholischen Lösung von Diphenyl-dialdehyd-(2.2')-dianil (Syst. No. 1604) (M., *B.* **45**, 1107). — Blättchen (aus Äther + Petroläther), Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 67° (M., *B.* **45**, 1107), 62° (K., T.), 63° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 207). — Gibt beim Schütteln mit konz. Kalilauge 2'-Oxymethyl-diphenyl-carbonsäure-(2) und das Lacton dieser Säure (Syst. No. 2467) (K., T.). Kocht man Diphenyl-dialdehyd-(2.2') mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und löst das Reaktionsprodukt in Eisessig auf, so erhält man Phenanthrenchinon (M., *B.* **45**, 1108; vgl. W.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Diphenyl-diacrylsäure-(2.2') (M., *B.* **44**, 2304; W.) und das Lacton der 2'-Oxymethyl-diphenyl-carbonsäure-(2) (W.). — Gibt ein Bis-phenylhydrazon (hellgelbe Prismen aus Alkohol mit $1C_2H_5\cdot OH$, die sich am Licht rot färben) (K., T.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] haben CHATTAWAY, COULSON (*Soc.* **1926**, 1070; **1928**, 1080) nachgewiesen, daß die obige Verbindung durch 2.2'- und 2.3'-Dinitro-benzil verunreinigt war. Reines 3.3'-Dinitro-benzil schmilzt bei 132°.

Dioxim $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = HO·N:CH·C_6H_4·C_6H_4·CH:N·OH. *B.* Durch Kochen von Diphenyl-dialdehyd-(2.2′) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in Wasser (MAYER, *B.* **44**, 2304). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 175—176°.

3. ***3¹.3′¹-Dioxo-3.3′-dimethyl-diphenyl, 3.3′-Diformyl-diphenyl, Diphenyl-dialdehyd-(3.3′)*** $C_{14}H_{10}O_2$ = OHC·C_6H_4·C_6H_4·CHO.

4.4′-Dichlor-diphenyl-dialdehyd-(3.3′) $C_{14}H_8O_2Cl_2$ = OHC·C_6H_3Cl·C_6H_3Cl·CHO. *B.* Man ersetzt die Aminogruppen des o-Tolidins nach SANDMEYER durch Chlor, führt das Reaktionsprodukt in 4.4′-Dichlor-3.3′-bis-dichlormethyl-diphenyl über und behandelt dieses mit Schwefelsäure (I. G. Farbenindustrie A.-G., Priv.-Mitt.). — F: 204° (BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 219). — Überführung in nachchromierbare Triphenylmethanfarbstoffe durch Kondensation mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure: BAYER & Co.

4.4′-Dibrom-diphenyl-dialdehyd-(3.3′) $C_{14}H_8O_2Br_2$ = OHC·C_6H_3Br·C_6H_3Br·CHO. *B.* Analog der Chlorverbindung, s. den vorhergehenden Artikel. — F: 192° (BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 219). — Darstellung eines nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffs durch Kondensation mit o-Kresotinsäure: BAYER & Co.

4. ***Methyl-acetyl-benzoylen-cyclobutadien*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 769*). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, 113.

C_6H_4<CO>C—C·CO·CH_3 ‖ ‖ —C—C·CH_3

4. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***a.β-Dioxo-a.γ-diphenyl-propan, Phenyl-benzyl-diketon, Phenyl-benzyl-glyoxal*** bezw. ***β-Oxy-γ-oxo-a.γ-diphenyl-a-propylen, Phenyl-[a-oxy-styryl]-keton, ω-Oxy-ω-benzal-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_2$ = C_6H_5·CO·CO·CH_2·C_6H_5 bezw. C_6H_5·CO·C(OH):CH·C_6H_5.

a) Ölige Form (*S. 769*)[1]. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd mit ca. 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol (WIDMAN, *B.* **49**, 484). — Gelbes Öl. Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, die nach kurzem Aufbewahren verschwindet (W.; vgl. JÖRLANDER, *B.* **50**, 416). — Gibt mit o-Phenylendiamin 2-Phenyl-3-benzyl-chinoxalin (W.; J.). — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 131° (J.).

b) Niedrigerschmelzende Enolform. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd mit alkoh. Kalilauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 416). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 63—64°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid eine violettstichig dunkelbraune Färbung, die nach einigen Tagen verschwindet. — Beim Umkrystallisieren nach längerem Aufbewahren erhält man die höherschmelzende Form. Gibt mit o-Phenylendiamin 2-Phenyl-3-benzyl-chinoxalin.

c) Höherschmelzende Enolform. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd mit alkoh. Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 416). Durch Umkrystallisieren der niedrigerschmelzenden Form aus Äther + Ligroin nach längerem Aufbewahren (J.). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 85—86°. Ist etwas weniger leicht löslich als die niedrigerschmelzende Form. Gibt mit Eisenchlorid eine violettstichig dunkelbraune Färbung, die bei mehrtägigem Aufbewahren verschwindet. — Gibt mit o-Phenylendiamin 2-Phenyl-3-benzyl-chinoxalin.

α-Oxo-β-oximino-α.γ-diphenyl-propan, Benzyl-benzoyl-ketoxim, ω-Isonitroso-ω-benzyl-acetophenon $C_{15}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·CO·C(:N·OH)·CH_2·C_6H_5 (*S. 769*). *B.* Aus den beiden Enolformen des Phenyl-benzyl-glyoxals beim Behandeln mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid (JÖRLANDER, *B.* **50**, 416). — F: 126°.

α.β-Dioximino-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-benzyl-glyoxim $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = C_6H_5·C(:N·OH)·C(:N·OH)·CH_2·C_6H_5. Blätter (aus Eisessig). F: 207° (JÖRLANDER, *B.* **50**, 417). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Löst sich farblos in Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

[4-Chlor-phenyl]-benzyl-glyoxal $C_{15}H_{11}O_2Cl$ = C_6H_4Cl·CO·CO·CH_2·C_6H_5 bezw. C_6H_4Cl·CO·C(OH):CH·C_6H_5. *B.* Durch sehr kurzes Kochen einer alkoh. Lösung von α-Phenyl-β-[4-chlor-benzoyl]-äthylenoxyd mit wenig Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 419). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 103°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid eine violettbraune Färbung, die nach 24 Stunden fast verschwunden ist. — Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu 2-[4-Chlor-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin.

---

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks von MOUREU (*C. r.* **188**, 504) als Gemisch aus bei 35—36° schmelzender Diketonform und Ketoenolform erkannt.

Phenyl-[α-brom-benzyl]-glyoxal $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Brom auf Phenyl-benzyl-glyoxal in Eisessig (JÖRLANDER, *B.* **50**, 417). — Hellgelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 63°. Sehr leicht löslich.

Phenyl-[3-nitro-benzyl]-glyoxal $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon unter vermindertem Druck auf 80° (BODFORSS, *B.* **49**, 2811). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit 50%iger Kalilauge Phenyl-[3-nitro-benzyl]-glykolsäure. Gibt mit o-Phenylendiamin 2-Phenyl-3-[3-nitro-benzyl]-chinoxalin.

2. ***α.γ-Dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoylmethan, ω-Benzoyl-acetophenon*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon, β-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 769)*. Dibenzoylmethan ist in frisch bereiteter alkoholischer Lösung reines Enol (K. H. MEYER, *A.* **380**, 242). Die Gleichgewichts-Lösungen in Methanol, Alkohol und Eisessig enthalten 96—98% Enol (ermittelt durch Titration mit alkoh. Bromlösung) (M., *B.* **45**, 2859; **47**, 830; vgl. SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 323). Die Enolstruktur von Dibenzoylmethan folgt auch aus der Bildung von 1 Mol Methan bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1493). — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Methylmagnesiumjodid 12 Stdn. lang mit einem zweiten Mol Benzaldehyd in Äther erwärmt (MARSHALL, *Soc.* **107**, 517). Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf ω-Brom-ω-benzal-acetophenon[1]), neben Benzalacetophenon und [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (ABELL, *Soc.* **101**, 1002). Bei der Einw. von ultravioletten Strahlen auf eine methylalkoholische Lösung von α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd (BODFORSS, *B.* **51**, 216). Durch Behandeln von ω-[α-Piperidino-benzal]-acetophenon (Syst. No. 3038) mit Oxalsäure in äther. Lösung (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 582). — *Darst.* Man läßt zu einer Mischung von 184 g α-Benzalacetophenondibromid und 165 cm³ absol. Methanol langsam eine Lösung von 23,2 g Natrium in 230 cm³ absol. Methanol zutropfen und kocht hierauf das Reaktionsgemisch 3 Stdn. lang; nach Zugabe von 140 cm³ Wasser und Ansäuern mit Salzsäure (D: 1,19) erhitzt man weitere 2 Stunden zum Sieden, kühlt dann unter starkem Rühren auf 0° ab und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle einmal mit 50 cm³ 50%igem Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reaktion; Ausbeute 59 bis 61% der Theorie (Organic Syntheses 8 [New York 1928], S. 60).

F: 78° (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1490), 80—81° (MARSHALL, *Soc.* **107**, 517), 81° (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 584). Mol.-Refr. in Chloroform-Lösung: SM. — Verhalten gegen Ozon: SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 323. Dibenzoylmethan gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.γ-Diphenyl-propylalkohol und eine geringere Menge eines Öls vom Kp_{12}: 199° bis 201° (BAUER, *C. r.* **154**, 1094). Dibenzoylmethan liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Silberoxyd α.α-Dibenzoyl-äthan, mit Äthyljodid und Silberoxyd α.α-Dibenzoyl-propan und ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (ABELL, *Soc.* **101**, 992). α.α-Dibenzoyl-äthan entsteht auch beim Erhitzen der Natriumverbindung von Dibenzoylmethan mit Methyljodid (A., *Soc.* **101**, 995). Natrium-dibenzoylmethan gibt mit Jod in Äther α.α.β.β-Tetrabenzoyl-äthan und Dibenzoyljodmethan (A., *Soc.* **101**, 997; vgl. a. WESENBERG, Dissert. [Leipzig 1898], S. 12, 14). Bei der Einw. von Benzyljodid auf Natrium-dibenzoylmethan in absol. Alkohol entsteht β-Phenyl-α.α-dibenzoyl-äthan; bei der Einw. von Benzylchlorid erhält man ω-Benzyl-acetophenon und Benzoesäure (A., *Soc.* **101**, 997). Beim Erhitzen von Natrium-dibenzoylmethan mit Benzoylchlorid in Äther entsteht Tribenzoylmethan hauptsächlich in der Enolform (A., *Soc.* **101**, 998). Dibenzoylmethan gibt mit β-Naphthol in alkoh. Salzsäure bei 100° 4.6-Diphenyl-[naphtho-2′.1′:2.3-pyroxonium]-chlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2395), mit Resorcinmonomethyläther in Eisessig-Chlorwasserstoff 7-Methoxy-2.4-diphenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2410) (DECKER, BECKER, *B.* **47**, 2289). Dibenzoylmethan liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in verd. Alkohol in Gegenwart von Salzsäure das Hydrochlorid des 2-Phenyl-benzimidazols (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **43** I, 303). Beim Erhitzen mit Naphthylendiamin-(1.8) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des Phenylperimidins $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot C_6H_5$ (G., CH., *G.* **44** I, 289). Durch Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Destillieren des Reaktionsproduktes im Vakuum erhält man sehr geringe Mengen β-Phenyl-chalkon (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1494). — $Cu(C_{15}H_{11}O_2)_2$. F: 325° (Zers.) (MAQUENNEscher Block) (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 1490; *A. ch.* [8] **29**, 582).

[Formel: Naphthalinring mit $C\cdot C_6H_5$, $C{=}CH$, $O{=}C\cdot C_6H_5$, Cl]

[1]) Von ABELL ohne Berücksichtigung der Arbeit von KOHLER, JOHNSTIN (*Am.* **33**, 36) als ω-[α-Brom-benzal]-acetophenon formuliert.

Dibenzoylmethan-monoxim $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 771)*. Eine isomere Verbindung von WIDMAN (*B.* **49**, 2779) wird als 5-Oxy-3.5-diphenyl-4.5-dihydro-isoxazol $C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$ (N——O) (Syst. No. 4226) abgehandelt.

α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[4-chlor-phenyl]-propan, 4-Chlor-dibenzoylmethan $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ bezw. desmotrope Formen. Ist der Bromtitration zufolge zu 100% enolisiert (BODFORSS, *B.* **51**, 219). — *B.* Beim Kochen beider Formen des [4-Chlor-benzal]-acetophenon-dibromids mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (B., *B.* **51**, 219). Durch Einw. von ultravioletten Strahlen auf α-[4-Chlor-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd (B., *B.* **51**, 216). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 89°. — Kupfersalz. Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig).

β-Jod-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoyljodmethan bezw. β-Jod-α-oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, ω-Jod-ω-[α-oxy-benzal]-acetophenon $C_{15}H_{11}O_2I = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHI \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH):CI \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge neben α.α.β.β-Tetrabenzoyl-äthan durch Behandeln der Natriumverbindung des Dibenzoylmethans mit einer absolut-ätherischen Jodlösung (ABELL, *Soc.* **101**, 997). — Tafeln (aus Petroläther). F: 107°. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Gibt mit Kupferacetat in Alkohol grünliche Krystalle.

α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-propan, 3-Nitro-dibenzoylmethan bezw. **ω-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-acetophenon** $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Ist der Bromtitration zufolge reines Enol (BODFORSS, *B.* **49**, 2804). — *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf [3-Nitro-benzal]-acetophenon-dibromid und Kochen der Reaktionsflüssigkeit nach Zufügen von konz. Salzsäure (BODFORSS, *B.* **49**, 2804). In geringer Menge bei der Bestrahlung von α-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd in Methanol mit ultraviolettem Licht (B., *B.* **51**, 215). Man setzt Natrium-benzoylaceton mit 3-Nitro-benzoylchlorid um und kocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol und konz. Salzsäure (B., *B.* **51**, 217). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 135° (B., *B.* **49**, 2804). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Methanol und Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Kaliumpermanganat-Lösung in Benzol m-Nitro-benzoesäure und Benzoylameisensäure (B., *B.* **49**, 2805). Gibt mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol 3-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazol, mit Phenylhydrazin in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazol (B., *B.* **49**, 2806). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid braunviolett gefärbt. — $Cu(C_{15}H_{10}O_4N)_2$. Gelbgrün. Löslich in Pyridin.

Monosemicarbazon $C_{16}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (?). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 120—125° (Zers.) (BODFORSS, *B.* **51**, 208).

3. ***α.γ-Dioxo-α.β-diphenyl-propan, Phenyl-benzoyl-acetaldehyd, ms-Formyl-desoxybenzoin*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-β.γ-diphenyl-α-propylen, ms-Oxymethylen-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot OH$ *(S. 773)*.

a) α-Form $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot OH$. Konstitution: SCHEIBER, HOPFER, *B.* **47**, 2704; vgl. WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 238. Bromtitration in absol. Alkohol: SCH., H. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (W., R., *A.* **379**, 232). — *B.* Entsteht aus der β-Form durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Vakuumdestillation, durch Kochen mit Benzol sowie durch langsames Fällen der wäßrig-alkalischen Lösungen mit Essigsäure (W., R., *A.* **379**, 235). — *Darst.* Man fügt zu einer kalten Lösung von 12 g Natrium in 150 cm³ absol. Alkohol ca. 40 g Ameisensäureäthylester, setzt nach 3—4-stdg. Aufbewahren bei 0° 100 g Desoxybenzoin zu und überläßt die Reaktionsflüssigkeit einige Tage lang (zunächst bei 0°) sich selbst; hierauf gießt man sie in die zehnfache Menge kalten Wassers, filtriert das ausgeschiedene Desoxybenzoin ab und säuert das Filtrat allmählich mit verd. Schwefelsäure an; Ausbeute 60—70% der Theorie (W., R., *A.* **379**, 230). — Schwefelfarbene Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei ca. 76—80° (W., R., *A.* **379**, 231). Kp_{14}: 183° (W., R.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und heißem Petroläther (W., R.). — Ist oberhalb 110° beständig; wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur (unter geringer Zers.) langsam, bei 70—80° schnell in die β-Form um; ebenso erhält man die β-Form bei der Einw. von Alkohol oder siedendem Wasser auf die α-Form (W., R., *A.* **379**, 231, 235, 244). — Liefert bei der Einw. von Ozon Benzil, Ameisensäure und sehr geringe Mengen Benzoesäure (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **47**, 2704). Gibt mit Brom in Eisessig ms-Brom-ms-formyl-desoxybenzoin (W., R., *A.* **379**, 260). Mit Ammoniakgas in Benzol erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{13}ON_2$ (S. 400). Liefert mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel Phenylbenzyl-

ketazin, in Alkohol- oder Eisessig-Lösung 3.4-Diphenyl-pyrazol (W., R., *A.* **379**, 256). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht 1.4.5-Triphenyl-pyrazol (W., R.). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat erhält man Benzilmonophenylhydrazon (W., R.). — Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol oder Benzol eine weinrote bis violettrote Färbung (W., R.). Reagiert mit fuchsinschwefliger Säure erst nach Umwandlung in die β-Form (W., R., *A.* **379**, 240). Das Benzoat schmilzt bei 105—106°, das p-Nitro-benzoat bei 118—119°, das Phenylurethan bei 129—130° (W., R., *A.* **379**, 258). — $Cu(C_{15}H_{11}O_2)_2$. *B.* Aus α- oder β-ms-Formyl-desoxybenzoin und Kupferacetat in Alkohol (W., R., *A.* **379**, 242). Grüne Blättchen (aus Benzol). F: 220—221°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine weinrote Färbung.

Verbindung $C_{15}H_{15}ON_3$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine benzolische Lösung der α- oder β-Form von ms-Formyl-desoxybenzoin (Wislicenus, Ruthing, *A.* **379**, 254). Farbloser Niederschlag. Sintert oberhalb 154° unter Gelbfärbung. F: ca. 161°. Unlöslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verhalten beim Erhitzen: W., R.

b) β-Form $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot OH$. Konstitution: Scheiber, Hopfer, *B.* **47**, 2704; vgl. Wislicenus, Ruthing, *A.* **379**, 238. Ist der Bromtitration zufolge in Chloroform + Alkohol bei —15° zu ca. 95% enolisiert (Sch., H.). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (W., R., *A.* **379**, 234). — *B.* Entsteht aus der α-Form bei längerem Aufbewahren, schnell durch Erhitzen auf 70—80°, durch Zusammenbringen mit Alkohol oder durch Kochen mit Wasser; fällt beim Eintragen einer alkal. Lösung von ms-Formyl-desoxybenzoin in kalte überschüssige Schwefelsäure aus (W., R., *A.* **379**, 233, 261). — Farblose Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 112—113° (W., R.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und siedendem Wasser, sehr wenig in Benzol und Petroläther (W., R.). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Schmelzen oder bei der Destillation im Vakuum entsteht die α-Form, wenn man Schmelze bezw. Dampf rasch abkühlt (W., R., *A.* **379**, 236). Wandelt sich auch beim Kochen mit Benzol oder bei langsamem Fällen der alkal. Lösung mit Essigsäure in die α-Form um (W., R., *A.* **379**, 235). Beim Aufbewahren der Lösung in Alkohol oder besser Methanol entsteht die γ-Form (W., R., *A.* **379**, 245, 252). — Gibt mit Ozon, Brom, Kupferacetat, Ammoniak, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid die gleichen Produkte wie die α-Form. — Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure (W., R.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung (W., R.). Gibt mit fuchsinschwefliger Säure eine blauviolette Färbung (W., R., *A.* **379**, 240). Liefert das gleiche Benzoat, p-Nitrobenzoat und Phenylurethan wie die α-Form (W., R., *A.* **379**, 258).

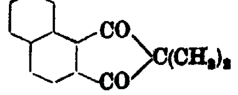
c) γ-Form $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHO$ (?). *B.* Scheint bei längerem Aufbewahren der β-Form in Alkohol oder besser Methanol zu entstehen (Wislicenus, Ruthing, *A.* **379**, 245, 252). — Nur in Lösung erhalten. — Gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Liefert kein Kupfersalz. Gibt mit fuchsinschwefliger Säure eine blauviolette Färbung.

ms-Brom-ms-formyl-desoxybenzoin $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus ms-Formyl-desoxybenzoin und Brom in Eisessig (Wislicenus, Ruthing, *A.* **379**, 260). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60—61°.

4. ***α.β-Dioxo-α-phenyl-β-p-tolyl-äthan, Phenyl-p-tolyl-diketon, 4-Methylbenzil*** $C_{15}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolyl-[α.α-dibrombenzyl]-keton mit Alkohol im Rohr auf 140—160° (Weiss, *M.* **40**, 396). — F: 99—101° (aus Alkohol). Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit konz. Kalilauge bei 150—160° Phenyl-p-tolyl-glykolsäure.

5. ***1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-5.6-benzo-hydrinden, Dimethyl-2.3-naphthindandion*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Dimethyl-1.2-naphthindandion und 2.2-Dimethyl-perinaphthindandion-(1.3) aus Naphthalin und Dimethylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Freund, Fleischer, *A.* **399**, 205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—137,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Eisessig und Äther, in der Wärme in Alkohol, Methanol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Einw. von Salpetersäure bei 120—140°: Fr., Fl. Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht 3-Isobutyryl-naphthalin-carbonsäure-(2). Reagiert nicht mit den üblichen Ketonreagenzien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün.

6. ***1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-4.5-benzo-hydrinden, Dimethyl-1.2-naphthindandion*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. bei Dimethyl-2.3-naphthindandion. — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121° (Freund, Fleischer, *A.* **399**, 205). Sehr



leicht löslich in Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äther, heißem Alkohol, heißem Methanol und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Salpetersäure im Rohr bei 120—140° 1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden-dicarbonsäure-(4.5). Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht 2 (bezw. 1)-Isobutyryl-naphthalincarbonsäure-(1 bezw. 2). — Löst sich mit rötlichgelber Farbe in konz. Schwefelsäure (FR., FL., *A.* **399**, 238).

7. ***1.8-Dimethylmalonyl-naphthalin, 2.2-Dimethyl-perinaphthindandion-(1.3)***[1] $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. S. 400, bei Dimethyl-2.3-naphthindandion. — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 205). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Eisessig, Äther, heißem Alkohol, heißem Methanol und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert mit Salpetersäure im Rohr bei 120—140° hauptsächlich ein Gemisch von Mono- und Dinitro-dimethyl-perinaphthindandion. Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht 8-Isobutyryl-naphthalincarbonsäure-(1). — Löst sich mit grünlichgelber Farbe in konz. Schwefelsäure (FR., FL.; *A.* **399**, 239).

$C_{10}H_6 <^{CO}_{CO}> C(CH_3)_2$

x-Nitro-2.2-dimethyl-perinaphthindandion-(1.3) $C_{15}H_{11}O_4N = C_{15}H_{11}O_2 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2-Dimethyl-perinaphthindandion-(1.3) mit Salpetersäure im Rohr auf 120—140° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 207). — Gelbe Nädelchen. F: 162°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

x.x-Dinitro-2.2-dimethyl-perinaphthindandion-(1.3) $C_{15}H_{10}O_6N_2 = C_{15}H_{10}O_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2-Dimethyl-perinaphthindandion-(1.3) mit Salpetersäure im Rohr auf 120—140° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 207). — Mikroskopische Täfelchen oder Säulchen (aus Chloroform). F: 245—248° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, schwer löslich in Chloroform.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***a.γ-Dioxo-a.δ-diphenyl-butan, a-Phenyl-a'-benzoyl-aceton, ω-Phenacetyl-acetophenon, Benzoyl-phenacetyl-methan*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 773)*. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoyl-cyclopropan mit Natriummethylat in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur und Ansäuern des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 1383). — F: 54°.

a-Phenyl-a'-[4-brom-benzoyl]-aceton, 4-Brom-ω-phenacetyl-acetophenon $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Behandeln von β-Methoxy-γ-phenyl-a-[4-brom-benzoyl]-a-propylen mit Salzsäure oder direkt aus den 3 stereoisomeren Formen von 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan durch Einw. von alkoh. Natronlauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1655). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Kupfersalz. Grünlich. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Äther.

2. ***a.δ-Dioxo-a.δ-diphenyl-butan, a.β-Dibenzoyl-äthan, Diphenacyl*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 773)*. *B.* Durch Hydrieren von Dibenzoylacetylen in Gegenwart von Platinschwarz (DUPONT, *C. r.* **158**, 1350; *Bl.* [4] **15**, 606). — F: 144°. — Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds in alkal. Lösung 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 71).

a-Benzoyl-β-[4-chlor-benzoyl]-äthan, 4-Chlor-diphenacyl $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von β-Benzoyl-a-[4-chlor-benzoyl]-propionsäureäthylester oder von a-Benzoyl-β-[4-chlor-benzoyl]-propionsäureäthylester mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (THORP, BRUNSKILL, *Am. Soc.* **37**, 1263). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 114,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

a-Benzoyl-β-[4-brom-benzoyl]-äthan, 4-Brom-diphenacyl $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Kochen von a-Benzoyl-β-[4-brom-benzoyl]-propionsäureäthylester mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 268). — Perlmutterglänzende Platten (aus Alkohol). F: 116°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. — Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds in alkal. Lösung 4-Nitro-1-benzoyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopentadien-(2.5).

[1]) Bezifferung des Perinaphthindans s. S. 391 Anm. 2.

α.β-Bis-[4-brom-benzoyl]-äthan, 4.4′-Dibrom-diphenacyl $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Kochen von α.β-Bis-[4-brom-benzoyl]-propionsäureäthylester mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 271). — Platten (aus Benzol oder Eisessig). F: 182°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. — Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds in alkal. Lösung 4-Nitro-1.2-bis-[4-brom-benzoyl]-cyclopentadien-(2.5).

3. ***α.γ-Dioxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α.α-Dibenzoyl-äthan*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 774). B.* Aus Benzaldehyd (1,5 Mol) und Äthylmagnesiumjodid (1 Mol) in Äther (MARSHALL, *Soc.* **107**, 518). Durch Erhitzen von Dibenzoylmethan mit Methyljodid und Silberoxyd oder durch Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung des Dibenzoylmethans (ABELL, *Soc.* **101**, 995). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (A.), 84—85° (M.). Leicht löslich in Benzol, siedendem Alkohol und siedendem Petroläther (M.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (M.). — Gibt mit der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff α-Brom-α.α-dibenzoyl-äthan (?) (M.). Wird durch heiße alkoholische Kalilauge quantitativ in Benzoesäure und Äthyl-phenyl-keton gespalten (A.). Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol 4-Methyl-3.5-diphenyl-isoxazol (M.). Gibt mit Hydrazin in Alkohol 4-Methyl-3.5-diphenyl-pyrazol (ABELL, *Soc.* **79**, 931; M.); reagiert analog mit Phenylhydrazin (M.).

α-Brom-α.α-dibenzoyl-äthan (?) $C_{16}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot CBr(CO \cdot C_6H_5)_2$ (?). *B.* Aus α.α-Dibenzoyl-äthan und der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff (MARSHALL, *Soc.* **107**, 519). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 65°.

4. ***β.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan, p-Tolyl-benzyl-diketon, p-Tolyl-benzyl-glyoxal*** bezw. ***β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-α-propylen, p-Tolyl-[α-oxy-β-phenyl-vinyl]-keton*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH){:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Phenyl-β-p-toluyl-äthylenoxyd mit wäßr.-alkoholischer Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 418). — Gelbliche Prismen (aus verd. Methanol). F: 89—90°. Ist in Lösungsmitteln leicht löslich. — Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu 2-p-Tolyl-3-benzyl-chinoxalin. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

5. ***α.α′-Dioxo-4.4′-dimethyl-dibenzyl, α.β-Dioxo-α.β-di-p-tolyl-äthan, Di-p-tolyl-diketon, 4.4′-Dimethyl-benzil, p-Tolil*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 774). B.* Man bewahrt mit Dicyan gesättigtes Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2 Tage lang auf und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2461). — F: 104—105°.

p-Tolil-monohydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C({:}N \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2161; STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2198; ST., HAMMET, *Helv.* **4**, 217, 228. — *B.* Aus p-Tolil und 1 Mol Hydrazinhydrat in wenig heißem Alkohol (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. Zersetzt sich bei 180°. Sehr leicht löslich in Eisessig, in der Wärme auch in Alkohol, Benzol und Äther. — Gibt beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck 4.4′-Dimethyl-desoxybenzoin. Beim Schütteln in Benzol-Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht p-Tolyl-p-toluyl-diazomethan. Durch Auflösen in konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit p-Tolil auf 180° erhält man p-Tolyl-p-toluyl-ketazin.

p-Tolyl-p-toluyl-ketazin $C_{32}H_{28}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3){:}N—]_2$. *B.* Aus p-Tolil-monohydrazon durch Auflösen in konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit p-Tolil auf 180° (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 228). Durch Erhitzen von p-Toluoinhydrazon auf 185° (C., K., *J. pr.* [2] **83**, 231). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 248°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr leicht in Benzol und Eisessig in der Wärme. — Zerfällt beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure allmählich in p-Tolil und Hydrazin.

p-Tolil-dihydrazon $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C({:}N \cdot NH_2) \cdot C({:}N \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von p-Tolil mit 2 Mol Hydrazinhydrat und wenig Alkohol im Rohr auf 100° (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Zersetzt sich gegen 200°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — Liefert mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol 4.4′-Dimethyl-tolan. Gibt beim Erhitzen mit p-Tolil auf 200° gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 218° (C., K., *J. pr.* [2] **83**, 232).

p-Tolyl-p-toluyl-diazomethan $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C({:}N{:}N) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 224). — *B.* Durch Schütteln von p-Tolil-monohydrazon in Benzol-Lösung mit gelbem Quecksilber-

oxyd (C., K., *J. pr.* [2] **83**, 223). — Rote Krystalle (aus Äther). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren, schnell beim Zufügen von verd. Salzsäure oder Halogenen. Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ms.ms-Dibrom-4.4'-dimethyl-desoxybenzoin.

6. ***2².2'²-Dioxo-2.2'-diäthyl-diphenyl, Diphenyl-diacetaldehyd-(2.2')*** $C_{16}H_{14}O_2$ = OHC·CH_2·C_6H_4·C_6H_4·CH_2·CHO.

Bis-dimethylacetal, 2.2'-Bis-[β.β-dimethoxy-äthyl]-diphenyl $C_{20}H_{26}O_4$ = [$(CH_3·O)_2$CH·CH_2·C_6H_4—]$_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Jod-phenylacetaldehyd-dimethylacetal mit Kupferpulver auf 235—260° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 214). — Dickes, gelbliches Öl. Kp_{13}: 210—211°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 5-Formyl-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (S. 276).

7. ***2¹.2'¹-Dioxo-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenyl, 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dialdehyd-(2.2')*** $C_{16}H_{14}O_2$ = OHC·$C_6H_3(CH_3)$·$C_6H_3(CH_3)$·CHO. Zur Konstitution vgl. MAYER, *B.* **47**, 408. — *B.* Man erhitzt [6-Jod-3-methyl-benzal]-anilin mit Kupferpulver im Wasserstoffstrom auf 210° und kocht das Reaktionsprodukt in Alkohol mit wenig Salzsäure (M., *B.* **45**, 1111). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 111°. — Gibt mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon.

8. ***2¹.2'¹-Dioxo-2.6.2'.6'-tetramethyl-diphenyl, 6.6'-Dimethyl-diphenyl-dialdehyd-(2.2')*** $C_{16}H_{14}O_2$ = OHC·$C_6H_3(CH_3)$·$C_6H_3(CH_3)$·CHO. *B.* Man erwärmt 2-Jod-3-methyl-benzaldehyd mit Anilin in Äther, erhitzt das entstandene Anil mit Kupferpulver auf 160° und kocht das Reaktionsprodukt in Alkohol mit wenig Salzsäure (MAYER, *B.* **47**, 409). — Krystalle (aus Ligroin). F: 118°.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***a.ε-Dioxo-a.ε-diphenyl-pentan, a.γ-Dibenzoyl-propan*** $C_{17}H_{16}O_2$ = $CH_2(CH_2·CO·C_6H_5)_2$ *(S. 775)*. Die durch Umsetzung mit Natriumamid entstehende Natriumverbindung gibt mit Methyljodid β.δ-Dibenzoyl-pentan (BAUER, *C. r.* **158**, 1681).

2. ***a.a-Dibenzoyl-propan*** $C_{17}H_{16}O_2$ = C_2H_5·CH$(CO·C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Form *(S. 776)*. *B.* Aus Benzaldehyd und Propylmagnesiumjodid (MARSHALL, *Soc.* **107**, 519). Durch Behandeln von Dibenzoylmethan mit Äthyljodid und Silberoxyd, neben ω-[a-Äthoxy-benzal]-acetophenon (ABELL, *Soc.* **101**, 992). Zur Bildung aus Natrium-dibenzoylmethan und Äthyljodid vgl. A., *Soc.* **101**, 995. — F: 87° (M.; A.), 86—87° (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1492). Mol.-Refr. in Chloroform-Lösung: SM. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid (M.). — Gibt mit der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff a-Brom-a.a-dibenzoyl-propan (M.). Wird durch alkoh. Kalilauge (A.) oder Natriumäthylat in Alkohol (M.) quantitativ in Propylphenylketon und Benzoesäure zerlegt. Gibt beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung 4-Äthyl-3.5-diphenyl-isoxazol (Syst. No. 4200) (M.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht 4-Äthyl-1.3.5-triphenyl-pyrazol (M.).

a-Brom-a.a-dibenzoyl-propan $C_{17}H_{15}O_2Br$ = C_2H_5·CBr$(CO·C_6H_5)_2$. *B.* Aus a.a-Dibenzoyl-propan und der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff (MARSHALL, *Soc.* **107**, 519). — Prismen (aus Alkohol). F: 52°.

3. ***a.γ-Dioxo-β.β-dimethyl-a.γ-diphenyl-propan, β.β-Dibenzoyl-propan*** $C_{17}H_{16}O_2$ = C_6H_5·CO·$C(CH_3)_2$·CO·C_6H_5. *B.* Aus Dimethylmalonsäuredichlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1492). Neben dem Benzoat des a-Oxy-β-methyl-a-phenyl-a-propylens aus der Natriumverbindung des Isopropylphenylketons und Benzoylchlorid (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 146). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99—100° (H., B.), 99° (SM.). Kp_{15}: 195—196° (H., B.). Mol.-Refr. in Chloroform-Lösung: SM. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge in Benzoesäure und Isopropylphenylketon gespalten (H., B.). Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther γ-Oxy-a-oxo-β.β-dimethyl-a.γ-diphenyl-butan (SM.).

Monoxim $C_{17}H_{17}O_2N$ = C_6H_5·C(:N·OH)·$C(CH_3)_2$·CO·C_6H_5. F: 166° (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 147).

4. ***β.γ-Dioxo-a-phenyl-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, Benzyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxal*** bezw. ***β-Oxy-γ-oxo-a-phenyl-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-a-propylen, [2.4-Dimethyl-phenyl]-[a-oxy-β-phenyl-vinyl]-keton*** $C_{17}H_{16}O_2$ = C_6H_5·CH_2·CO·CO·$C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. C_6H_5·CH:C(OH)·CO·$C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen der alkoh. Lösung von a-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenoxyd mit wenig Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1460). — Gelbliches Öl. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolettbraune Färbung. — Liefert mit o-Phenylendiamin 2-Benzyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-chinoxalin.

5. *β.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, Benzyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-glyoxal* bezw. *β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-α-propylen, [3.4-Dimethyl-phenyl]-[α-oxy-β-phenyl-vinyl]-keton* $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen der alkoh. Lösung von α-Phenyl-β-[3.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenoxyd mit wenig Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1459). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 94—95°. Ist leicht löslich. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolettbraune Färbung. — Liefert mit o-Phenylendiamin 2-Benzyl-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-chinoxalin.

6. ***1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-5.6-benzo-hydrinden, Diäthyl-2.3-naphthindandion*** $C_{17}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Diäthyl-1.2-naphthindandion und 2.2-Diäthyl-perinaphthindandion-(1.3) aus Naphthalin und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 316; **402**, 61 Anm. 3). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120,5—122°. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 130—140° eine Säure vom Schmelzpunkt 193° (Zers.) (FR., FL., *A.* **373**, 318). Gibt kein Oxim. Liefert beim Kochen mit Kalilauge 3-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(2) (FR., FL., *A.* **373**, 319; **402**, 54, 66). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe; die Lösung fluoresciert gelbgrün (FR., FL., *A.* **373**, 334).

CO, CO, $C(C_2H_5)_2$

7. ***1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-4.5-benzo-hydrinden, Diäthyl-1.2-naphthindandion*** $C_{17}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Diäthyl-2.3-naphthindandion und 2.2-Diäthyl-perinaphthindandion-(1.3) aus Naphthalin und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 317; **402**, 61 Anm. 3). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79—81°. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 130—135° Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (FR., FL., *A.* **373**, 318). Gibt beim Kochen mit Kalilauge 2(bezw. 1)-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-1 (bezw. 2) (Syst. No. 1298) (FR., FL., *A.* **373**, 320; **402**, 54, 65). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot (FR., FL., *A.* **373**, 334).

CO, CO, $C(C_2H_5)_2$

8. ***1.8-Diäthylmalonyl-naphthalin, 2.2-Diäthyl-perinaphthindandion-(1.3)***[1] $C_{17}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Diäthyl-1.2-naphthindandion und Diäthyl-2.3-naphthindandion aus Naphthalin und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 317; **402**, 61 Anm. 3). — Gelbes Öl. Kp_6: 210—212°. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 160—170° erhält man die gleiche Säure vom Schmelzpunkt 193°, die bei der Oxydation von Diäthyl-2.3-naphthindandion entsteht (FR., FL., *A.* **373**, 319). Liefert beim Kochen mit Kalilauge 8-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(1) (FR., FL., *A.* **402**, 61). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (FR., FL., *A.* **373**, 334).

·CO, ·CO, $C(C_2H_5)_2$

7. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$.

1. *α.ζ-Dioxo-α.ζ-diphenyl-hexan, α.δ-Dibenzoyl-butan* $C_{18}H_{18}O_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$ *(S. 777)*. Zur Bildung aus Adipinsäuredichlorid, Benzol und Aluminiumchlorid vgl. BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3715; BAUER, *C. r.* **155**, 288; *A. ch.* [9] **1**, 343. — Blättchen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln (aus Methanol). F: 107° (Bo., W.; BAU.). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger konzentrierter Natriummethylat- oder -äthylat-Lösung oder mit 1 Mol Natriumamid in Benzol 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(1) und 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(5); bei Anwendung von 2 Mol Natriumamid entstehen außerdem Benzoesäure, Benzamid, 1-Phenyl-cyclopenten-(1) und 2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-amid (BAU., *C. r.* **155**, 288; *A. ch.* [9] **1**, 346).

Dioxim $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$ *(S. 777)*. Nadeln (aus Eisessig). F: 222—223° (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3716).

2. *α.δ-Dioxo-α.δ-di-p-tolyl-butan, α.β-Di-p-toluyl-äthan, 4.4'-Dimethyl-diphenacyl* $C_{18}H_{18}O_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ *(S. 777)*. Zur Bildung aus Bernsteinsäuredichlorid, Toluol und Aluminiumchlorid vgl. HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 265. — Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds und Natronlauge 4-Nitro-1.2-di-p-toluyl-cyclopentadien-(2.5).

8. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O_2$.

1. *α.η-Dioxo-α.η-diphenyl-heptan, α.ε-Dibenzoyl-pentan* $C_{19}H_{20}O_2 = CH_2[CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$ *(S. 777)*. *B.* Aus Pimelinsäuredichlorid und Benzol in Gegenwart von

[1]) Bezifferung des Perinaphthindans s. S. 391 Anm. 2.

Aluminiumchlorid (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 379). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 68°. Tritt auch in einer zweiten Form auf, die, rasch erhitzt, bei 58° schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und bei 68° zum zweitenmal schmilzt. — Gibt beim Kochen mit 1 Mol Natriumamid in Toluol 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(1) und 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(6).

2. ***α.ζ-Dioxo-γ-methyl-α.ζ-diphenyl-hexan, β-Methyl-α.δ-dibenzoyl-butan*** $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dichlorid der d-β-Methyl-adipinsäure, Benzol und Aluminiumchlorid (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 373). — Nadeln. F: 54—55°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Ist fast gänzlich opt.-inaktiv. — Gibt beim Kochen mit 1 Mol Natriumamid in Benzol 1-Methyl-3-phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(2) oder 1-Methyl-3-phenyl-4-benzoyl-cyclopenten-(3).

Dioxim $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 373). Löslich in Essigester, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Äther. Ist sehr schwach rechtsdrehend.

3. ***α.ε-Dioxo-β.δ-dimethyl-α.ε-diphenyl-pentan, β.δ-Dibenzoyl-pentan*** $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des α.γ-Dibenzoyl-propans und Methyljodid (BAUER, *C. r.* 158, 1681). — Öl. Kp_{12}: 230—233° (teilweise Polymerisation). — Bildet kein Semicarbazon.

4. ***γ.γ-Dibenzoyl-pentan, Diäthyl-dibenzoyl-methan*** $C_{19}H_{20}O_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C(C_2H_5)_2$. Eine Verbindung, für die diese Konstitution in Erwägung gezogen wird, s. Ergw. Bd. V, S. 107.

9. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O_2$.

1. ***α.ϑ-Dioxo-α.ϑ-diphenyl-octan, α.ζ-Dibenzoyl-hexan*** $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 778)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 85° (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* 45, 3717). — Reduziert man das Dioxim mit Natrium und Alkohol und destilliert das Phosphat des erhaltenen Diamins unter vermindertem Druck, so erhält man α.ϑ-Diphenyl-α.η-octadien.

2. ***α.ζ-Dioxo-α.ζ-di-p-tolyl-hexan, α.δ-Di-p-toluyl-butan*** $C_{20}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid, Toluol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* 52, 2080 Anm.). — F: 144—145°.

3. ***γ.ζ-Dioxo-β.β-dimethyl-ε.ζ-diphenyl-hexan, ω-Desyl-pinakolin*** $C_{20}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Benzoin mit Pinakolin in verd. Alkohol in Gegenwart von Kaliumcyanid (BOON, *Soc.* 97, 1258). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure 2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-furan (Syst. No. 2372). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160—200° 2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-pyrrol (Syst. No. 3089). Reagiert analog mit Anilin. ω-Desyl-pinakolin gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig 2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-1-anilino-pyrrol oder 6-tert.-Butyl-1.3.4-triphenyl-1.2-dihydro-pyridazin (Syst. No. 3488).

Monoxim $C_{20}H_{23}O_2N = C_{20}H_{22}O:N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111° (BOON, *Soc.* 97, 1258). Leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Petroläther und Eisessig in der Wärme. Unlöslich in Alkalien.

Dioxim $C_{20}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (BOON, *Soc.* 97, 1259). Löslich in heißem Methanol, unlöslich in Äther, Chloroform und Eisessig.

4. ***β.η-Dioxo-δ.ε-diphenyl-octan, β.γ-Diphenyl-α.δ-diacetyl-butan*** $C_{20}H_{22}O_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)-]_2$ *(S. 778)*. *B.* Entsteht in geringerer Menge neben Benzylaceton bei der elektrolytischen Reduktion von Benzalaceton in fast neutraler Lösung an Blei- oder besser Kupferkathoden (LAW, *Soc.* 101, 1030). — F: 161°.

5. ***α-Benzal-α'-[campheryliden-(3)]-aceton*** $C_{20}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus d-Campheryliden-(3)-aceton und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 332). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. $[\alpha]_D^{20}$: +206,6° (in Benzol; p = 10) (R., W., T., *Helv.* 1, 317). Rotationsdispersion in Benzol: R., W., T. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |    |      |
 |   C(CH3)2 |
 |    |      |
H2C—CH——————C:CH·CO·CH:CH·C6H5
```

α - [4 - Nitro - benzal] - α' - [campheryliden - (3)] - aceton $C_{20}H_{21}O_4N$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}{|}}$. *B.* Aus d-Campheryliden-(3)-aceton und p-Nitrobenzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 333). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O_2$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.ε-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-pentan, α.γ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-propan*** $C_{21}H_{24}O_2 = CH_2[CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Glutarsäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2080 Anm.). — F: 60—61°.

2. ***δ.δ-Dibenzoyl-heptan, Dipropyl-dibenzoyl-methan*** $C_{21}H_{24}O_2 = (C_6H_5\cdot CO)_2C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Eine Verbindung, für die diese Konstitution in Erwägung gezogen wird, s. Ergw. Bd. V, S. 107.

11. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{26}O_2$.

1. ***α.κ-Dioxo-α.κ-diphenyl-decan, α.ϑ-Dibenzoyl-octan*** $C_{22}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 779)*. Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 91—92° (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **44**, 3186). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.κ-Dioxy-α.κ-diphenyl-decan.

Dioxim $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_8\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **44**, 3186). Zersetzt sich anscheinend bei längerem Aufbewahren.

2. ***α.ζ-Dioxo-α.ζ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan, α.δ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-butan*** $C_{22}H_{26}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2079). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. — Gibt beim Kochen mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure α.ζ-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan.

3. ***α.ζ-Dioxo-α.ζ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-hexan, α.δ-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-butan*** $C_{22}H_{26}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid, p-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2080 Anm.). — F: 127—128°.

12. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{28}O_2$.

1. ***α.ι-Dioxo-α.ι-di-p-tolyl-nonan, α.η-Di-p-toluyl-heptan*** $C_{23}H_{28}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Azelainsäuredichlorid, Toluol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2081). — Nadeln. F: 78—79°. — Gibt beim Kochen mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure α.ι-Di-p-tolyl-nonan.

2. ***α.η-Dioxo-β.β.ζ.ζ-tetramethyl-α.η-diphenyl-heptan, β.ζ-Dimethyl-β.ζ-dibenzoyl-heptan*** $C_{23}H_{28}O_2 = CH_2[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Isopropylphenylketons beim Erhitzen mit Trimethylenbromid oder Trimethylenchlorobromid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1639). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48—49°. Kp_{15}: 250—255°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol und Petroläther. Gibt mit 3 Mol Natriumamid in siedendem Toluol α.α.α'.α'-Tetramethyl-pimelinsäure, ihr Diamid (als Hauptprodukt) und eine bei 190° schmelzende Substanz.

Dioxim $C_{23}H_{30}O_2N_2 = CH_2[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH]_2$. Krystalle. F: 223—224° (HALLER, BAUER, *C. r.* **152**, 1640). Sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, löslich in heißem Alkohol.

13. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{30}O_2$.

1. ***α.ϑ-Dioxo-α.ϑ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-octan, α.ζ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-hexan*** $C_{24}H_{30}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Korksäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2081). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 78—79°. — Gibt beim Kochen mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure α.ϑ-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-octan.

2. *a.ζ-Dioxo-a.ζ-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-hexan, a.ζ-Dioxo-a.ζ-dimesityl-hexan, a.δ-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-butan* $C_{24}H_{30}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid, Mesitylen und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2080 Anm.). — F: 102—103°.

14. **a.κ-Dioxo-a.κ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-decan, a.ϑ-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-octan** $C_{26}H_{34}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Sebacinsäuredichlorid, m-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BORSCHE, *B.* **52**, 2082 Anm.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 79°.

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. *1.2-Dioxo-1.2-dihydro-anthracen, Anthrachinon-(1.2)* $C_{14}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 780*). Gibt mit 1.2-Diamino-anthrachinon in siedendem Eisessig Dioxo-dihydro-anthrazin (Syst. No. 3610) (TERRES, *B.* **46**, 1642).

CO CO CH=CH

S. 780, Z. 14 v. u. nach „mit Anilin" schalte ein „bei Luftzutritt".

2. ***9.10-Dioxo-9.10-dihydro-anthracen, Anthrachinon-(9.10), Anthrachinon*** $C_{14}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 781*).

CO CO 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Literatur über Anthrachinon: E. DE BARRY BARNETT, Anthracene and Anthraquinone [London 1921]; J. HOUBEN, W. FISCHER, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929].

Bildung und Darstellung.

Aus 9.10-Dihydro-anthracen bei Belichtung der Lösung in Äthylalkohol in Gegenwart von Luft mit Sonnenlicht oder Bogenlampenlicht oder bei 6-wöchiger Belichtung der Lösung in Acetanhydrid in Gegenwart von Luft mit Sonnenlicht (H. MEYER, ECKERT, *M.* **39**, 250). Aus 9.9.10.10-Tetrachlor-9.10-dihydro-anthracen beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Methanol (Höchster Farbw., D. R. P. 283106; *C.* **1915** I, 863; *Frdl.* **12**, 399). Über die Bildung aus Anthracen s. bei Anthracen, Ergw. Bd. V, S. 322. Anthrachinon entsteht bei der Belichtung von 9-Brom-anthracen in alkoh. Lösung in Gegenwart von Luft mit Sonnenlicht (H. M., E., *M.* **39**, 246). Aus Anthrahydrochinondimethyläther bei der Belichtung in Eisessig bei Gegenwart von Luft (H. M., E.), beim Erwärmen mit Brom in Lösung oder beim Zusammenschmelzen mit Jod (K. H. MEYER, *A.* **379**, 71). Aus 9.10-Dichlor-10-nitro-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Erwärmen mit Nitrobenzol oder Eisessig auf 90—95° (H. F., D. R. P. 296019; *C.* **1917** I, 460; *Frdl.* **13**, 382). Aus 1-Chlor-anthrachinon bei der Einw. von Kaliumacetat in Gegenwart von Kupferpulver (ULLMANN, MINAJEW, *B.* **45**, 687). Aus Anthracen-carbonsäure-(9) bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* **2**, 679) oder beim Aufbewahren einer alkal. Lösung an der Luft; die Luftoxydation wird durch Licht sehr stark beschleunigt (WEIGERT, KUMMERER, *B.* **47**, 900). Bei der Destillation des Kaliumsalzes der Anthrachinonsulfonsäure-(1) mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 205). — Zur technischen Darstellung des Anthrachinons vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 487.

Physikalische Eigenschaften.

F: 285—286° (korr.) (PHILIPPI, *M.* **33**, 373). Kp_{760}: 377° (korr.) (BURGSTALLER, *C.* **1912** II, 1526). Spezifische Wärme von festem Anthrachinon zwischen 20° und 266°: 0,358; von flüssigem Anthrachinon: 0,66; Schmelzwärme: 37,4 cal/g (HILDEBRAND, DUSCHAK, FOSTER, BEEBE, *Am. Soc.* **39**, 2295). Kryoskopische Konstante: 15 (für 1000 g Lösungsmittel) (BECKMANN, HANSLIAN, *Z. anorg. Ch.* **80**, 227). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* **46**, 90. Fluorescenzspektrum im ultravioletten Licht bei tiefer Temperatur: GOLDSTEIN, *C.* **1911** II, 342; *Phys. Z.* **12**, 614. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 182; *A. ch.* [8] **25**, 345. — Löslichkeit von Anthrachinon (g in 100 g Lösungsmittel) in Benzol zwischen 0° (0,110) und 80° (1,775): TYRER, *Soc.* **97**, 1783; in Chloroform zwischen 0° (0,340) und 60° (1,577): T.; in Hexan bei 12,6° (0,006): T.; in Alkohol bei 25°: 0,44; in Äther bei 25°: 0,10 (HILDEBRAND, ELLEFSON, BEEBE, *Am. Soc.* **39**, 2302). Löslichkeit in Chloroform-Hexan-Gemischen: T.; in binären Gemischen von Chloroform mit Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Äthylacetat und Benzol, von Tetrachlorkohlenstoff mit Aceton,

Äthylacetat und Benzol, in Aceton-Benzol- und Äthylacetat-Benzol-Gemischen: JOSCHT, *C.* **1917** II, 291. Zustandsdiagramm des Systems mit Äther: SMITS, *Ph. Ch.* **76**, 445; SM., TREUB, *C.* **1911** II, 1764, 1808; der ternären Systeme mit Äther und Alkohol: SM., *C.* **1910** II, 1110; mit Äther und Naphthalin: PRINS, *C.* **1910** II, 1111. Das kryoskopische Verhalten von Anthrachinon wurde z. B. in $HgBr_2$ (OLIVARI, *R. A. L.* [5] **21** I, 722) und in HgI_2 (BECK., *Z. anorg. Ch.* **89**; 168, 170) untersucht. Kryoskopisches Verhalten von Schwefel, Selen und Benzil in Anthrachinon: BECK., HA.

Chemisches Verhalten.

Beim Überleiten von Anthrachinon über eine glühende Platinspirale bei 700—800° entsteht β.β-Dianthrachinonyl (Syst. No. 732) (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 713). Geschwindigkeit der Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 280°: MILBAUER, NĚMEC, *J. pr.* [2] **99**, 100. Anthrachinon ist gegen siedendes Königswasser beständig (KEMPF, MOEHRKE, *B.* **47**, 2616). Liefert beim Erhitzen mit Alkalilauge und Natriumsulfit, besser in Gegenwart von Salpeter, unter Druck auf 180—200° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Luft je nach den Reaktionsbedingungen Alizarin, 2.6-Dioxy-anthrachinon, 1.2.6- und 1.2.7-Trioxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 241806, 249368; *C.* **1912** I, 180; **1912** II, 466; *Frdl.* **10**, 594; **11**, 586); Natriumsulfit läßt sich durch solche Verbindungen ersetzen, die in der Schmelze Natriumsulfit liefern, so z. B. durch Natriumsulfid, Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_4$, das Natriumsalz der Nitrilosulfonsäure oder der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (B. & Co., D. R. P. 251236; *C.* **1912** II, 1321; *Frdl.* **11**, 587), sowie durch das Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 245987; *C.* **1912** I, 1599; *Frdl.* **10**, 595). Beim Erhitzen mit Natriumsulfit, Ätzkalk, Salpeter und Wasser unter Druck auf ca. 190° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Luft entsteht 2-Oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 249368; *C.* **1912** II, 466; *Frdl.* **11**, 586). Bei der Belichtung von Anthrachinon in alkoh. Lösung erhält man Anthrahydrochinon (Syst. No. 753) und Acetaldehyd (H. MEYER, ECKERT, *M.* **39**, 249). Anthrachinon gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 9.10-Dihydro-anthracen (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 684). Bei der Reduktion von Anthrachinon mit Zinn, Eisessig und rauchender Salzsäure bei intensiver Belichtung mit Sonnenlicht entstehen 9.10-Dihydro-anthracen, Anthracen, Dianthranyl und Anthron (H. MEYER, BONDY, ECKERT, *M.* **33**, 1461); die Reduktion von Anthrachinon zu Dianthranyl durch Zinn und rauchende Salzsäure in Eisessig (LIEBERMANN, GIMBEL, *B.* **20**, 1855) wird durch Spuren $PtCl_4$ begünstigt (ECKERT, HOFMANN, *M.* **36**, 500). Liefert bei der Reduktion mit Aluminium-Pulver in konz. Schwefelsäure unter Kühlung je nach der Reaktionsdauer Anthrahydrochinon oder Anthron (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 12). Gibt beim Erhitzen mit Eisen und Ferrochlorid-Lösung auf 200° Anthron (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 249124; *C.* **1912** II, 396; *Frdl.* **10**, 575).

Anthrachinon gibt bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von Jod in Schwefelsäure-monohydrat bei 130° 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 228901; *C.* **1911** I, 103; *Frdl.* **10**, 578). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 250—300° einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle braun färbt (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 241631; *C.* **1912** I, 179; *Frdl.* **10**, 689). Gibt beim Erwärmen mit 15—20 Tln. $SbCl_5$ und einer Spur Jod und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon, 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon, Perchlorbenzophenon-carbonsäure-(2), Tetrachlorphthalsäure und Hexachlorbenzol (ECKERT, STEINER, *B.* **47**, 2629; *M.* **36**, 179, 269); beim Erhitzen mit $SbCl_5$ in Tetrachloräthan entsteht hauptsächlich 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon (ST., *M.* **36**, 829). Bei der Bromierung in rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man Perbrombenzophenon-carbonsäure-(2), Tetrabromphthalsäure und Hexabrombenzol (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 276). Anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Schwefel und konz. Schwefelsäure (KNOLL & Co., D. R. P. 242215; *C.* **1912** I, 297; *Frdl.* **10**, 297), beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod (K. & Co., D. R. P. 247186; *C.* **1912** II, 73; *Frdl.* **10**, 298) oder beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat auch in Gegenwart von Natriumhydroxyd und Traubenzucker (WEDEKIND & Co., D. R. P. 297080; *C.* **1917** I, 835; *Frdl.* **13**, 436) schwefelhaltige Küpenfarbstoffe. Zur Sulfurierung von Anthrachinon vgl. CROSSLEY, *Am. Soc.* **37**, 2178; **39**, 122. Anthrachinon gibt mit Chlorsulfonsäure auf dem Wasserbad gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 268° (wohl Dichlorid einer Dichloranthracendisulfonsäure) (BAYER & Co., D. R. P. 281911; *C.* **1915** I, 340; *Frdl.* **12**, 403). Über die Ausbeuten an 1.5-, 1.6-1.7- und 1.8-Dinitro-anthrachinon bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Anthrachinon vgl. ECKERT, *M.* **35**, 297. Anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminsulfat und fein verteiltem Eisen bezw. Ferrosulfat oder Ferrisulfat in konz. Schwefelsäure auf 170—180° 1-Amino-anthrachinon (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120).

Anthrachinon liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Allylbromid und Kalilauge ms-Allyl-oxanthranol (Syst. No. 754) (KONDO, *B.* **43**, 3182). Gibt beim Erhitzen mit Anilinsulfat, Glycerin und 82%iger Schwefelsäure Benzanthron (BALLY, SCHOLL, *B.* **44**, 1666; BASF, D. R. P. 176018; *C.* **1906** II, 1787; *Frdl.* **8**, 373). Kondensiert sich in konz. Schwefelsäure

bei 120—130° mit Aceton (Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes 252°), Acetophenon (Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes 333°) und m-Nitro-acetophenon (J. MEYER, D. R. P. 247187; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 694). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 134. Anthrachinon gibt beim Erwärmen mit Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in Natronlauge in Gegenwart von $Na_2S_2O_4$ 10-Oxy-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen und ms-Benzyl-oxanthranol (Syst. No. 757) (TSCHILIKIN, Ж. **45**, 1839; *B.* **47**, 1057). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid entsteht entgegen CLARKE (*B.* **41**, 935) keine Verbindung $C_{16}H_{16}O$, es bilden sich vielmehr außer 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen die beiden Verbindungen $C_{36}H_{34}O$ vom Schmelzpunkt 161° bezw. 226° (s. Ergw. Bd. VI, S. 503) (CLARKE, CARLETON, *Am. Soc.* **33**, 1969). Einw. von Aldehydammoniak auf Anthrachinon bei 220—225°: GOSH, *Soc.* **111**, 611.

Nachweis und Bestimmung.

Anthrachinon gibt auf Zusatz eines Tropfens einer Lösung von $SbCl_5$ in dem vierfachen Volumen CCl_4 eine gelbe Färbung, bei weiterem Zusatz des Reagens einen zinnoberroten Niederschlag, der auf Zusatz von Chloroform unter Entfärbung größtenteils in Lösung geht; diese Reaktion eignet sich zum Nachweis des Anthrachinons, auch neben Anthracen, Phenanthrenchinon und Carbazol (HILPERT, WOLF, *B.* **46**, 2217; vgl. K. H. MEYER, *B.* **41**, 2573). — Zur Bestimmung von Anthrachinon neben Anthracen und kleineren Mengen Phenanthrenchinon befeuchtet man das Gemisch mit Alkohol, reduziert es mit Zinkstaub und verd. Natronlauge, filtriert und oxydiert das im Filtrat enthaltene Anthrahydrochinon mit Luftsauerstoff wieder zu Anthrachinon (LEWIS, *C.* **1918** II, 995).

S. 783, Z. 33 v. o. statt „Syst. No. 1578" lies „Hptw. Bd. XI, S. 363".

Funktionelle Derivate des Anthrachinons.

Anthrachinon-mono-dimethylacetal $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)_2}{CO}\!>\!C_6H_4$ *(S. 785).* *B.* Aus 10.10-Dibrom-anthron-(9) beim Erwärmen mit absol. Methanol in Gegenwart von Soda (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 180).

Anthrachinon-bis-dimethylacetal $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)_2}{C(O\cdot CH_3)_2}\!>\!C_6H_4$. *B.* Aus 9.9.10.10-Tetrachlor-9.10-dihydro-anthracen beim Kochen mit absol. Methanol in Gegenwart von Soda (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 179). — Krystalle (aus Methanol). F: 161—162°. Ziemlich löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von heißer wäßrig-alkoholischer Mineralsäure Anthrachinon.

Anthrachinon-monoxim $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{CO}\!>\!C_6H_4$ *(S. 785).* *B.* Aus 10.10-Dibrom-anthron-(9) und alkoh. Hydroxylamin-Lösung in Gegenwart von Soda (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 165).

Substitutionsprodukte des Anthrachinons.

1-Chlor-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl$ *(S. 787).* *B.* Aus 1-Nitro-anthrachinon und Chlor in Trichlorbenzol bei 160—165° (BASF, D. R. P. 252578; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 545). Aus 1-Oxy-anthrachinon beim Kochen mit PCl_5 in Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 290879; *C.* **1916** I, 686; *Frdl.* **12**, 409). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthracen-sulfonsäure-(1) mit Salzsäure und Natriumchlorat auf 100° (BASF, D. R. P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 578). Beim Zutropfen von wäßr. Natriumchlorat-Lösung zu Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in siedender Salzsäure (ULLMANN, OCHSNER, *A.* **381**, 2). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Thionylchlorid unter Druck auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 267544; *C.* **1914** I, 89; *Frdl.* **11**, 546). Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid auf 220° (U., KERTÉSZ, *B.* **52**, 547). — Gelbe Nadeln (aus Toluol oder Alkohol). F: 162° (korr.) (U., O.; U., K.), 162—163° (SCHILLING, *B.* **46**, 1068), 164° (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3255). Leicht löslich in Benzol und Amylalkohol in der Wärme, schwer in Ligroin (U., O.).

Gibt bei der Reduktion mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure 1-Chlor-anthron-(9) (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 845; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2553). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1-Chlor-anthracen (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 293; SCHILLING, *B.* **46**, 1069). Gibt bei der Einw. von Kupferpulver in siedendem Nitrobenzol α.α-Dianthrachinonyl (ULLMANN, MINAJEW, *B.* **45**, 689); bei der Einw. von Kaliumacetat in Gegenwart von Kupferpulver entsteht Anthrachinon (U., M., *B.* **45**, 687). 1-Chlor-anthrachinon liefert mit Hydrazinhydrat in siedendem Pyridin 1-Hydrazino-anthrachinon (MÖHLAU, *B.* **45**, 2245). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol im Rohr bei 180° anscheinend ein Gemisch zweier isomerer Monoxime; kocht man das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge, so erhält man ein Oxim (S. 410) und eine Verbindung $C_{14}H_7O_2N$

(Syst. No. 4284), s. nebenstehende Formel (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3255). Überführung von 1-Chlor-anthrachinon in Dichlor- und Trichlor-anthrachinone durch Sulfurierung und Behandlung der Sulfurierungsprodukte mit Chlor: SCHILLING, *B.* **46**, 1068. 1-Chlor-anthrachinon gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO_3-Gehalt) auf 180° ein Gemisch von Chloranthrachinonsulfonsäuren, das bei der Alkalischmelze 1.2.6-Trioxy-anthrachinon und 1.2.7-Trioxy-anthrachinon liefert (BAYER & Co., D. R. P. 217552; *C.* **1910** I, 700; *Frdl.* **9**, 675). Liefert mit Natriumsulfid und Schwefel in siedendem verdünntem Alkohol Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid (FRIES, *B.* **45**, 2967 Anm.; FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2176; vgl. B. & Co., D. R. P. 204772; *C.* **1909** I, 601; *Frdl.* **9**, 702). Mit Kaliumselenid in verd. Alkohol bei 80° entstehen Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan und Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid (B. & Co., D. R. P. 264941; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1130). Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ einen Küpenfarbstoff (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 241631; *C.* **1912** I, 179; *Frdl.* **10**, 689).

Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 80° entsteht 1-Methoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592). 1-Chlor-anthrachinon kondensiert sich mit Aceton in konz. Schwefelsäure bei 120—130° zu einem orangefarbenen krystallinischen Produkt (J. MEYER, D. R. P. 247187; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 694). Gibt mit Kaliumthiobenzoat in siedendem Amylalkohol Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 352). Liefert mit einem Alkalisalz der Trithiokohlensäure in siedendem Nitrobenzol Di-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (B. & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 605). Gibt beim Erwärmen mit Thiosalicylsäure in Amylalkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat auf 145—150° S-Anthrachinonyl-(1)-thiosalicylsäure (U., KNECHT, *B.* **44**, 3126). Liefert beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäureamid in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferpulver 1-p-Toluolsulfamino-anthrachinon (U., *B.* **43**, 537); reagiert analog mit o-Amino-benzaldehyd (KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1997). Gibt beim Erhitzen mit N-[2-Amino-benzal]-anilin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol 9-Phenylimino-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-acridin (Syst. No. 3237) (KA., M., *B.* **49**, 2000). Liefert beim Kochen mit 2-Brom-1-amino-anthrachinon in Amylalkohol bei Gegenwart von Alkaliacetat und Kupferacetat [Anthrachinonyl-(1)]-[2-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin; in Nitrobenzol bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen eine Verbindung $C_{28}H_{13}O_5N$ (Formel I; Syst. No. 4299) (Höchster Farbwerke, D. R. P. 266945; *C.* **1913** II, 1907; *Frdl.* **11**, 655); diese entsteht auch beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferpulver (H. F., D. R. P. 266946; *C.* **1913** II, 1907; *Frdl.* **11**, 656). Analog verläuft die Kondensation mit 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon (H. F., D. R. P. 266945). 1-Chlor-anthrachinon liefert beim Kochen mit der Natriumverbindung des 2-Amino-anthrachinonyl-(1)-mercaptans in Nitrobenzol eine Verbindung $C_{28}H_{13}O_4NS$ (Formel II; Syst. No. 4299) (BASF, D. R. P. 266952; *C.* **1913** II, 2069; *Frdl.* **11**, 660). Gibt mit dem Kaliumsalz der N-Phenyl-aminoessigsäure und CuCl in siedendem Amylalkohol N-Phenyl-N-anthrachinonyl-(1)-aminoessigsäure (H. F., D. R. P. 270790; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 576); beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz der N-Phenyl-aminoessigsäure und CuCl in Amylalkohol oder Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat im Autoklaven auf 160—170° erhält man die Verbindung $C_{21}H_{13}ON$ (Formel III; Syst. No. 3189) (H. F., D. R. P. 272613; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 577). 1-Chlor-anthrachinon liefert beim Kochen mit Anthranilsäure, Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Amylalkohol N-Anthrachinonyl-(1)-anthranilsäure (ULLMANN, OCHSNER, *A.* **381**, 4; vgl. U., *B.* **43**, 538). Gibt beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2), CuCl und Natriumacetat in Nitrobenzol 3.4; 5.6-Diphthalyl-acridon (Syst. No. 3237) (ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 761). Liefert beim Erhitzen mit Isatin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferacetat je nach den Bedingungen N-Anthrachinonyl-(1)-isatin (Syst. No. 3206) oder 3.4-Phthalyl-acridon (Syst. No. 3237) (B. & Co., D.R.P. 236407, 285771; *C.* **1911** II, 324; **1915** II, 510; *Frdl.* **10**, 632; **12**, 257). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun (U., O.).

1-Chlor-anthrachinon-monoxim $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4{<}^{C(:N\cdot OH)}_{CO}{>}C_6H_3Cl$. *B.* Entsteht (anscheinend im Gemisch mit einem isomeren 1-Chlor-anthrachinon-monoxim), wenn man 1-Chlor-anthrachinon mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol im Rohr auf

180° erhitzt; das Reaktionsprodukt wird mit verd. Natronlauge ausgekocht und das Filtrat angesäuert (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3255). — Gelbe Blättchen (aus verd. Methanol). Verpufft bei 219—222°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

2-Chlor-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl$ *(S. 787)*. *B.* Bei der Oxydation von 2.9.10-Trichlor-anthracen mit CrO_3 in Eisessig (LIEBERMANN, BEUDET, *B.* **47**, 1015). Durch Erwärmen von 2.9.10 (oder 3.9.10)-Trichlor-10-nitro-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen mit Benzol, Eisessig oder Nitrobenzol auf 90—95° (Höchster Farbw., D. R. P. 296019; *C.* **1917** I, 460; *Frdl.* **13**, 383). Aus 4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure und konz. Schwefelsäure bei 140° bezw. 160—170° (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 76, 84; RÉE, *A.* **233**, 240). Durch Erhitzen von 4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäurechlorid (E., M.). Aus Anthracen-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (BASF, D.R.P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 577). Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Thionylchlorid auf 200—220° (H. MEYER, *M.* **36**, 722) oder von Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Thionylchlorid auf 220—230° (H. F., D.R.P. 284976; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 409). — F: 210° (korr.) (ULLMANN, KNECHT, *B.* **44**, 3128). Sublimiert (E., M.). Leicht löslich in siedendem Toluol und siedendem Eisessig, schwer in siedendem Alkohol (U., K.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure 3-Chlor-anthron-(9) (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 862; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2555; B., WILTSHIRE, *Soc.* **1928**, 1823). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 2-Chlor-anthracen (SCHILLING, *B.* **46**, 1069). Liefert beim Erhitzen mit ca. 25%iger wäßriger Ammoniak-Lösung mit und ohne Zusatz von Kupfersulfat im Autoklaven auf 200° 2-Amino-anthrachinon (BASF, D.R.P. 295624; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 398). Gibt mit Hydrazinhydrat in Pyridin im Rohr bei 170° 2-Hydrazino-anthrachinon (MÖHLAU, *B.* **45**, 2246). Überführung von 2-Chlor-anthrachinon in Dichloranthrachinone durch Sulfurierung und Behandlung der Sulfurierungsprodukte mit Chlor: SCH., *B.* **46**, 1068. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO_3-Gehalt) auf 180° ein Gemisch von Chloranthrachinonsulfonsäuren, das bei der Alkalischmelze 1.2.6-Trioxy-anthrachinon und 1.2.7-Trioxy-anthrachinon liefert (BAYER & Co., D. R. P. 217552; *C.* **1910** I, 700; *Frdl.* **9**, 675). Vgl. über die Sulfurierung ferner ULLMANN, D.R.P. 223642; *C.* **1910** II, 427; *Frdl.* **10**, 579. 2-Chlor-anthrachinon liefert beim Kochen mit Na_2Se in verd. Alkohol Anthrachinonyl-(2)-selenmercaptan (B. & Co., D.R.P. 264941; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1130). Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ einen Küpenfarbstoff (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 241631; *C.* **1912** I, 179; *Frdl.* **10**, 689). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130° entsteht 2-Methoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 229316; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592). Kondensiert sich mit Aceton in konz. Schwefelsäure bei 120—130° zu einem orangefarbenen krystallinischen Produkt (J. MEYER, D. R. P. 247187; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 694). Gibt beim Kochen mit xanthogensaurem Kalium in Amylalkohol Di-anthrachinonyl-(2)-sulfid (Syst. No. 781; *Hptw. Bd. XI, S. 338)* (ULLMANN-GOLDBERG, D.R.P. 255591; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 604). Liefert bei der Einw. von Thiosalicylsäure in Amylalkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat bei 145—150° S-Anthrachinonyl-(2)-thiosalicylsäure (ULLMANN, KNECHT, *B.* **44**, 3128; vgl. U., *B.* **43**, 539). Über die Einw. von 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) auf 2-Chlor-anthrachinon vgl. ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 757; SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 164.

1.2-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Beim Eintragen von 3.4(oder 5.6)-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure in Schwefelsäuremonohydrat bei 160° (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 27). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208° (korr.). Leicht löslich in siedendem Benzol mit gelber Farbe, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin.

1.3-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$ *(S. 787)*. *B.* Aus 1.3-Dichlor-2-amino-anthrachinon oder aus 2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon beim Diazotieren und Verkochen (JUNGHANS, *A.* **399**, 326). — F: 203° (korr.) (J.), 208° (korr.) (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 12), 208° (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 177). Sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Eisessig mit schwach gelber Farbe, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (J.). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol 3.3′-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1′) (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 860). Gibt beim Erhitzen mit Phenol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver 1.3-Diphenoxy-anthrachinon (E., T., *M.* **39**, 858).

1.4-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$ *(S. 787)*. *B.* Aus 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon durch Erhitzen mit PCl_5 auf 160° oder durch Behandeln mit PCl_5 in siedendem 1.2-Dichlor-benzol (AGFA, D. R. P. 290879; *C.* **1916** I, 686; *Frdl.* **12**, 409). Aus 2-[2.5-Dichlor-benzoyl]-benzoesäure und konz. Schwefelsäure bei 140—150° (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 90). Aus 3.6-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure durch Wasserabspaltung (GRAEBE, *B.* **33**, 2019), durch Einw. von Schwefelsäuremonohydrat bei 160° (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 15) oder von rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) und Borsäure bei 100° (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 687). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 186° (W., W.), 187,5° (korr.) (U., B.), 187,5—188° (E., M.). Leicht löslich in Nitrobenzol

und Pyridin; leicht löslich in siedendem Benzol und siedendem Eisessig mit gelber Farbe, schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin (U., B.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure 1.4-Dichlor-anthron-(9) (Eckert, Tomaschek, *M.* **39**, 850; Barnett, Wiltshire, *B.* **62**, 1971). Beim Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol entsteht 4.4'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1') (E., T., *M.* **39**, 843). Gibt bei der Einw. von warmer Salpeterschwefelsäure 5.8-Dichlor-1-nitro-anthrachinon (W., W.). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumphenolat und Phenol in Gegenwart von Kupferpulver 1.4-Diphenoxy-anthrachinon (U., B.). Geht beim Kochen mit Anilin, Kaliumacetat und fein verteiltem Kupfer in 1.4-Dianilino-anthrachinon über; beim Kochen mit Anthranilsäure, Kaliumacetat und Kupferacetat in Amylalkohol erhält man N-[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure (U., B., *A.* **381**, 19, 21). — Die Lösung von 1.4-Dichlor-anthrachinon in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (U., B.).

1.5-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$ *(S. 787)*. *B.* Durch Oxydation von 1.5.9-Trichlor-anthracen oder 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit CrO_3 in Eisessig (Liebermann, Beudet, *B.* **47**, 1014). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon bei der Einw. von Chlor in Trichlorbenzol bei 190° (BASF, D.R.P. 252578; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 545) oder bei der Einw. von Thionylchlorid bei 180—200° (H. Meyer, *M.* **36**, 726; Kinzlberger & Co., D.R.P. 280739; *C.* **1915** I, 104; *Frdl.* **12**, 108). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) durch Erhitzen mit Thionylchlorid in CCl_4 auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547). — F: 244° (Schilling, *B.* **46**, 1068), 246° (L., B.; Freund, Achenbach, *B.* **43**, 3256), 251° (M.), 251° (korr.) (Ullmann, Knecht, *B.* **44**, 3129). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.5-Dichlor-anthracen (Schilling, *B.* **46**, 1068). Gibt bei der Einw. von Aluminiumpulver in konz. Schwefelsäure und Eisessig 1.5-Dichlor-anthrahydrochinondiacetat (Eckert, Pollak, *M.* **38**, 13; vgl. dagegen Barnett, Cook, Matthews, *B.* **58**, 977). Überführung in Trichloranthrachinone und 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon durch Sulfurierung und Behandlung der Sulfurierungsprodukte mit Chlor: Sch. Zur Sulfurierung vgl. ferner Bayer & Co., D. R. P. 217552; *C.* **1910** I, 700; *Frdl.* **9**, 675; Ullmann, D.R.P. 223642; *C.* **1910** II, 427; *Frdl.* **10**, 579. 1.5-Dichlor-anthrachinon gibt mit Hydrazinhydrat in siedendem Pyridin 5-Chlor-1-hydrazino-anthrachinon, in Pyridin im Rohr bei 145° 1.5-Dihydrazino-anthrachinon (Möhlau, *B.* **45**, 2246). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol im Rohr bei 175—185° anscheinend ein Gemisch isomerer Monooxime und isomerer Dioxime; kocht man das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge, so erhält man ein Monoxim (s. u.), ein Dioxim (s. u.), eine Verbindung $C_{14}H_6O_2NCl$ (s. Formel I; Syst. No. 4284) und eine Verbindung $C_{14}H_6O_2N_2$ (s. Formel II; Syst. No. 4631) (Freund, Achenbach, *B.* **43**, 3256, 3258). Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäure, Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 200° 1.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-anthrachinon (U., Ochsner, *A.* **381**, 9).

I. [Formel: Cl, CO, C, N—O] II. [Formel: O—N, N—O]

Gibt mit 1 bezw. 2 Mol Isatin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol violette Küpenfarbstoffe (Bayer & Co., D.R.P. 236407, 285771; *C.* **1911** II, 324; **1915** II, 510; *Frdl.* **10**, 632; **12**, 257).

1.5-Dichlor-anthrachinonmonoxim $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_6H_3Cl(CO)(C:N\cdot OH)C_6H_3Cl$. *B.* Entsteht neben einem 1.5-Dichlor-anthrachinondioxim und anderen Produkten, wenn man 1.5-Dichlor-anthrachinon mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol im Rohr auf 175—185° erhitzt (Freund, Achenbach, *B.* **43**, 3256). — Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 235°; F: 252°. Löslich in heißem Chlorbenzol.

1.5-Dichlor-anthrachinondioxim $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl(C:N\cdot OH)_2C_6H_3Cl$. *B.* s. bei 1.5-Dichlor-anthrachinonmonoxim. — Schmilzt unter Verpuffen bei 245°; unlöslich in heißem Chlorbenzol (Freund, Achenbach, *B.* **43**, 3258).

1.6-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus dem technischen Gemisch von 1.6- und 1.7-Dinitro-anthrachinon durch Einw. von Chlor in Trichlorbenzol bei 160—185° (BASF, D.R.P. 254450; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 546). — F: 202—204°.

1.8-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$ *(S. 788)*. *B.* Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.8) bei der Einw. von Natriumchlorat und Salzsäure bei 100° (BASF, D.R.P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 577). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) und Thionylchlorid in CCl_4 bei 170° (Höchster Farbw., D.R.P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547; vgl. Ullmann, Knecht, *B.* **44**, 3131). — F: 202° (U., K.), 202—203° (BASF). Leicht löslich in siedendem Toluol (U., K.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.8-Dichlor-anthracen (Schilling, *B.* **46**, 1068). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure 1.8-Dichlor-anthron-(9) (Eckert, Tomaschek, *M.* **39**, 854; Barnett, Matthews, *Soc.* **123**, 2556). Bei der Einw.

von Hydrazinhydrat in siedendem Pyridin entsteht eine Verbindung $C_{14}H_7N_2Cl$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3573) (MÖHLAU, *B.* **45**, 2247). Überführung in ein Trichloranthrachinon und 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon durch Sulfurierung und Behandlung der Sulfurierungsprodukte mit Chlor: SCH. Zur Sulfurierung vgl. ferner BAYER & Co., D.R.P. 217552; *C.* **1910** I, 700; *Frdl.* **9**, 675.

CO, C, Cl, N—NH

2.3-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$ *(S. 788)*. *B.* Durch Oxydation von 2.3.9.10-Tetrachlor-anthracen mit CrO_3 in der Wärme (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 177). Aus 4.5-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160° (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 27). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 267° (korr.) (U., B.), 267—268° (korr.) (M., Z.). Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in siedendem Eisessig, sehr wenig in Alkohol (U., B.).

2.6-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$ *(S. 788)*. *B.* Aus 4-Chlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 87). Aus 9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(2.6) bei der Einw. von Natriumchlorat und Salzsäure bei 100° (BASF, D.R.P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 577). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 278° (E., M.). — Liefert beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupfersulfat auf 200° 2.6-Diamino-anthrachinon (BASF, D.R.P. 295624; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 398). Gibt mit Hydrazinhydrat in Pyridin im Rohr bei 170° 2.6-Dihydrazino-anthrachinon (MÖHLAU, *B.* **45**, 2248).

S. 788, Z. 28 v. o. statt „B. A. S. F." lies „BAYER & Co."

2.7-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$ *(S. 788)*. *B.* Aus 9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(2.7) bei der Einw. von Natriumchlorat und Salzsäure bei 100° (BASF, D.R.P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 577). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf 220° (Höchster Farbw., D.R.P. 284976; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 409).

Drei **Dichloranthrachinone** mit unbekannter Stellung der Chlor-Atome wurden von SCHILLING (*B.* **46**, 1068) beschrieben.

1.4.5-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$ *(S. 788)*.

S. 788, Z. 14 v. u. statt „4.8-Dichlor-" lies „5.8-Dichlor-".

1.4.6-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$ *(S. 788)*. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure und konz. Schwefelsäure bei 150—160° (JAROSCHY, *M.* **34**, 3). Aus 4 (oder 5)-Chlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure und konz. Schwefelsäure bei 150° (EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 90). — F: 238° (J.).

1.5.x-Trichlor-anthrachinon vom Schmelzpunkt 230—235° $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure bei 150—160° und Behandlung des Sulfurierungsproduktes mit Chlor (SCHILLING *B.* **46**, 1068). — F: 230—235°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.5.x-Trichlor-anthracen vom Schmelzpunkt 170—175°.

1.5.x-Trichlor-anthrachinon vom Schmelzpunkt 256° $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von $HgSO_4$ bei 150—160° und Behandlung des Sulfurierungsproduktes mit Chlor (SCHILLING, *B.* **46**, 1068). — F: 256°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.5.x-Trichlor-anthracen vom Schmelzpunkt 270—275°.

1.8.x-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus 1.8-Dichlor-anthrachinon bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure bei 150—160° und Behandlung des Sulfurierungsproduktes mit Chlor (SCHILLING, *B.* **46**, 1068). — F: 295—300°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.8.x-Trichlor-anthracen.

1.x.x-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von $HgSO_4$ bei 150—160° und Behandlung des Sulfurierungsprodukts mit Chlor (SCHILLING, *B.* **46**, 1068). — F: 165—168°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.x.x-Trichlor-anthracen.

1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon $C_{14}H_4O_2Cl_4 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2Cl_2$. Lag wohl auch in der Verbindung von DIEHL (*B.* **11**, 181) vor, die im *Hptw. S. 789* als x.x.x.x-Tetrachloranthrachinon bezeichnet wurde (vgl. ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 181, 269). — *B.* Aus Anthrachinon oder 1-Chlor-anthrachinon in Schwefelsäuremonohydrat bezw. konz. Schwefelsäure bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von Jod bei 130° oder aus 1.5-Dichlor-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von Jod bei 60° (BAYER & Co., D.R.P. 228901; *C.* **1911** I, 103; *Frdl.* **10**, 578). Aus Anthrachinon und $SbCl_5$ in Tetrachloräthan in der Wärme (STEINER, *M.* **36**, 829). Aus 3.6-Dichlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° (HOFMANN, *M.* **36**, 808). Man sulfuriert 1.5-Dichlor-anthrachinon oder 1.8-Dichlor-anthrachinon

mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat bei 150—160°, verdünnt mit Wasser und chloriert bei 100° (SCHILLING, *B.* **46**, 1068). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 339° (SCH.), 342° (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 1.4.5.8-Tetrachlor-anthracen (?) (SCH.). Gibt beim Kochen mit $SbCl_5$ 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon (Hauptprodukt), 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon, Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure, Tetrachlorphthalsäure und Hexachlorbenzol (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 274). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (B. & Co.).

x.x.x.x-Tetrachlor-anthrachinon $C_{14}H_4O_2Cl_4$ *(S. 789)*. Hatte wohl die Konstitution des 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinons (vgl. ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 181, 269).

1.2.3.4.6-Pentachlor-anthrachinon $C_{14}H_3O_2Cl_5 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-chlor-benzoyl]-benzoesäure mit Schwefelsäure auf 140° (HOFMANN, *M.* **36**, 813). — Krystalle (aus Eisessig). F: 192°.

1.2.3.4.5.8-Hexachlor-anthrachinon $C_{14}H_2O_2Cl_6 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf 180—200° (HOFMANN, *M.* **36**, 815). — Gelbliche Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 298°. Sublimiert. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Chlorbenzol.

1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon $C_{14}HO_2Cl_7 = C_6Cl_4(CO)_2C_6HCl_3$. Zur Konstitution vgl. ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 270. — *B.* Neben 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon und anderen Produkten aus Anthrachinon beim Kochen mit $SbCl_5$ in Gegenwart von Jod (E., ST., *M.* **36**, 180; *B.* **47**, 2629). Aus 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon oder 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon beim Kochen mit $SbCl_5$ (E., ST., *M.* **36**, 274). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure und $SbCl_5$ (ST., *M.* **36**, 828). — Gelbgrüne Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 380° (E., ST., *M.* **36**, 180; *B.* **47**, 2629). Unlöslich in Eisessig, löslich in Chlorbenzol und Nitrobenzol (E., ST., *M.* **36**, 180, 275). — Liefert bei der Behandlung mit $SbCl_5$ Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure, Tetrachlor-phthalsäure und Hexachlorbenzol (E., ST., *M.* **36**, 181).

1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-anthrachinon $C_{14}HO_2Cl_7 = C_6Cl_4(CO)_2C_6HCl_3$. *B.* Neben 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon und anderen Produkten aus Anthrachinon beim Kochen mit $SbCl_5$ in Gegenwart von Jod (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 270). Aus 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon beim Kochen mit $SbCl_5$ (E., ST., *M.* **36**, 274). Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.3 (oder 4).5-trichlor-benzoyl]-benzoesäure oder dem Gemisch beider bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei 200° (E., ST., *M.* **36**, 272). — Gelbliche Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 302°. Löslich in Eisessig. — Gibt beim Kochen mit $SbCl_5$ 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon, Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure und andere Produkte.

2-Brom-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br$ *(S. 789)*. *B.* Aus 2-[4-Brom-benzoyl]-benzoesäure bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 160° (ULLMANN, SONE, *A.* **380**, 338) oder von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei 120° (HELLER, *B.* **45**, 673). — Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205° (U., S.), 207° (H.). — Liefert beim Kochen mit Anthranilsäure, Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Amylalkohol N-Anthrachinonyl-(2)-anthranilsäure (U., S.; vgl. U., *B.* **43**, 537).

1.3-Dibrom-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) oder 2.4-Dibrom-anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) beim Erwärmen mit Kupferoxydul in Alkohol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2157, 2166). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (korr.). Leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Benzol und Essigsäure, sehr wenig löslich in Ligroin, Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol 3.3'-Dibrom-dianthrachinonyl-(1.1'). Gibt beim Kochen mit Kaliumphenolat bei Gegenwart von Kupferpulver in Phenol 1.3-Diphenoxy-anthrachinon. Beim Kochen mit Anilin, Kaliumacetat und Kupferacetat entsteht 3-Brom-1-anilino-anthrachinon. Liefert beim Kochen mit Anthranilsäure, Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Amylalkohol N-[3-Brom-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure. Weitere Reaktionen mit Aminoverbindungen: U., EI., *B.* **49**, 2157.

2.3-Dibrom-anthrachinon, β-Dibromanthrachinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2$ *(S. 790)*. F: 269—270° (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 174).

2.6-Dibrom-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br$ *(S. 790)*. *B.* Aus 2.6-Dibrom-anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) beim Kochen mit absol. Alkohol (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1055). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 289—290° (korr.).

1.2.3.4-Tetrabrom-anthrachinon $C_{14}H_4O_2Br_4 = C_6H_4(CO)_2C_6Br_4$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrabrom-2-benzoyl-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (13% SO_3-Gehalt) auf 200° (HOFMANN, *M.* **36**, 820). — Orangerote Nadeln (aus Ligroin). F: 200° bis 202°.

Über ein **Pentabromanthrachinon** und ein **Hexabromanthrachinon** s. HOFMANN, *M.* **36**, 821, über ein **Heptabromanthrachinon** s. ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 275.

1-Jod-anthrachinon $C_{14}H_7O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_3I$ *(S. 791)*. Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 275° *a.a*-Dianthrachinonyl (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1739).

2-Jod-anthrachinon $C_{14}H_7O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_3I$ *(S. 791)*. *B.* Aus Anthrachinondiazoniumsulfat-(2) und Kaliumjodid-Lösung (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1088). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver *β.β*-Dianthrachinonyl.

1-Nitro-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$ *(S. 791)*. Reinigung durch Vakuumdestillation: ULLMANN, D. R. P. 281490; *C.* **1915** I, 231; *Frdl.* **12**, 411. — Kp_7: 270° bis 271° (U.). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat und Nitrobenzol auf 180—200° Di-[anthrachinonyl-(1)]-äther und geringe Mengen 1-Oxy-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 283482; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 430). Gibt mit Chlor in Trichlorbenzol bei 160—165° 1-Chlor-anthrachinon (BASF, D. R. P. 252578; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 545).

2-Nitro-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$ *(S. 792)*. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf die durch Erwärmen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf dem Paraffinbad und Verdünnen mit Wasser erhaltene Lösung (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2048). — Liefert bei der Reduktion mit Glucose und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung in Wasserstoffatmosphäre 2.2′-Azoxy-anthrachinon und sehr geringe Mengen 2-Hydroxylamino-anthrachinon (SCHOLL, EBERLE, *M.* **32**, 1038). — Die sehr verd. Lösung von 2-Nitroanthrachinon in heißem Aceton gibt auf Zusatz einiger Tropfen verd. Natronlauge eine violette, auf Zusatz von mehr Natronlauge zuerst eine rötlich violette, dann dunkelbraunrote Färbung (SCH., E., *M.* **32**, 1037 Anm. 3).

4-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$ *(S. 792)*. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon und Salpeterschwefelsäure (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1138). — F: 259°. Leicht löslich in Eisessig und Chlorbenzol in der Hitze. — Gibt mit 4-Nitro-1-amino-anthrachinon Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin (E., ST.; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 254186; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 614). — Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

5-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$ *(S. 792)*. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Thionylchlorid bei ca. 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547). — F: 314° (korr.) (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 555). Leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin in der Wärme, schwer in siedendem Benzol und siedendem Toluol, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser (U., K.). — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäureamid, Kaliumcarbonat, Kupferacetat, fein verteiltem Kupfer und viel Nitrobenzol ein Produkt, dessen Hydrolyse 5-Nitro-1-amino-anthrachinon liefert (U., K.).

8-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$ *(S. 793)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Thionylchlorid bei 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547). — F: 263° (korr.) (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 556).

4.5-Dichlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_5O_4NCl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.8-Dichlor-anthrachinon und Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 249721, *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 550). — Bernsteingelbe Prismen (aus Nitrobenzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln. Ziemlich schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4.8-Dichlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_5O_4NCl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon und Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 249721; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 550). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Eisessig). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

5.8-Dichlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_5O_4NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.4-Dichlor-anthrachinon und Salpeterschwefelsäure (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 687). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 238°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Methanol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Essigsäure 5.8-Dichlor-1-amino-anthrachinon.

4.8-Dibrom-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_5O_4NBr_2 = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-anthrachinon und Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 249721; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 550). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). — Die Lösung in Schwefelsäuremonohydrat ist gelb, in 20% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure orangefarben.

4-Jod-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NI = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I \cdot NO_2$. *B.* Man diazotiert 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und verkocht die Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid (GATTERMANN, *A.* **393**, 167). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 259°.

1.5-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$ *(S. 793)*. F: 422° (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 209 Anm.). — Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat

und Nitrobenzol Bis-[5-oxy-anthrachinonyl-(1)]-äther und wenig 1.5-Dioxy-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 283482; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 430). Gibt mit Chlor in Trichlorbenzol bei 190° (BASF, D. R. P. 252578; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 545) oder mit Thionylchlorid bei 180—200° (H. MEYER, *M.* **36**, 726; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 280739; *C.* **1915** I, 104; *Frdl.* **12**, 108) 1.5-Dichlor-anthrachinon. Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden unter Druck bis zur Wasserunlöslichkeit entstehen Küpenfarbstoffe, die Baumwolle olivbraun färben (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 234858; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 296).

S. 794, Z. 29 v. o. statt „Schwefelsäure" lies „Schwefel".

Z. 5 v. u. statt „vgl. auch BAYER & Co.*" lies „vgl. auch BASF".*

1.6-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$ *(S. 795).* Fast weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 257—259° (ECKERT, *M.* **35**, 297). Leicht löslich in Nitrobenzol. — Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Schwefel: E.

1.7-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$ *(S. 795).* Hellgelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 295° (ECKERT, *M.* **35**, 298).

1-Azido-anthrachinon $C_{14}H_7O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N_3$. *B.* Aus Anthrachinondiazoniumsulfat-(1) und Natriumazid in Wasser (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1635). Aus Anthrachinondiazohydroxylamid (Syst. No. 2242) durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Pyridin (GATTERMANN, EBERT, *B.* **49**, 2119). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol) (G., E.). — Liefert beim Kochen mit Wasser (SCH.) oder mit Xylol (G., E.; G., ROLFES, *A.* **425**, 136) 3.4-o-Benzoylen-anthranil (Syst. No. 4284).

2-Azido-anthrachinon $C_{14}H_7O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N_3$. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) und Natriumazid in Wasser (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1637). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung.

3. *3.4-Dioxo-3.4-dihydro-phenanthren, Phenanthrenchinon-(3.4)*

$C_{14}H_8O_2$ = [Strukturformel mit CO·CO]. *B.* Aus 3.4-Dioxy-phenanthren beim Schütteln mit Ag_2O in Äther in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat (BARGER, *Soc.* **113**, 220). — Rote Prismen (aus Benzol). Wird bei 125—130° schwarz; schmilzt bei schnellem Erhitzen bei ca. 132—133°. — Liefert bei der Reduktion mit schwefliger Säure das Ausgangsmaterial. Färbt sich mit thiotolenhaltigem Toluol und konz. Schwefelsäure in Gegensatz zu Phenanthrenchinon-(9.10) nicht.

4. *9.10-Dioxo-9.10-dihydro-phenanthren, Phenanthrenchinon-(9.10), Phenanthrenchinon*

$C_{14}H_8O_2$ = [Strukturformel mit CO·CO] *(S. 796).* *B.* Aus Phenanthren bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1661) oder mit Chlorsäure in Gegenwart von Ruthenium-Salzen (BASF, D. R. P. 275518; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 37). Aus Diphenyl-dialdehyd-(2.2′) beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Lösen des Reaktionsprodukts in Eisessig (MAYER, *B.* **45**, 1108; vgl. WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 207). — Über eine in Blättchen krystallisierende Modifikation des Phenanthrenchinons vgl. WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 385. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 182; *A. ch.* [8] **25**, 345. Löslichkeit von Phenanthrenchinon (g in 100 g Lösungsmittel) in Benzol zwischen 10° (0,41) und 80° (3,77), in Äthylacetat zwischen 10° (0,52) und 75° (2,52): TYRER, *Soc.* **97**, 1783; in Wasser bei 25°: 0,00075 (KNOX, WILL, *Soc.* **115**, 851). Löslichkeit in Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bei 25°: K., W. Löslichkeit in Pentan-Chloroform-, Pentan-Benzol- und Äthylacetat-Ligroin-Gemischen: T. Das kryoskopische Verhalten von Phenanthrenchinon wurde z. B. untersucht: in $HgBr_2$ (OLIVARI, *R. A. L.* [5] **21** I, 722), in HgI_2 (BECKMANN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 168, 170).

Belichtet man ein Gemisch aus Phenanthrenchinon und Benzolkohlenwasserstoffen mit Sonnenlicht unter Luftausschluß, so erhält man entweder Phenanthrenchinhydron oder Äther des Phenanthrenhydrochinons (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 258); bei Luftzutritt wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydiert (B., v. M., *B.* **45**, 2707). Phenanthrenchinon oxydiert Alkohol im Bogenlicht zu Acetaldehyd (H. MEYER, ECKERT, *M.* **39**, 249). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelsäure oder mit Schwefel und Jod entstehen braune Farbstoffe (KNOLL & Co., D. R. P. 242215, 247186; *C.* **1912** I, 297; II, 73; *Frdl.* **10**, 297, 298). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 200° 2.9.10-Trichlor-phenanthren (J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3248). Liefert mit $SbCl_5$ in Gegenwart von etwas Jod Enneachlor-diphenylcarbonsäure-(2) und andere Produkte (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 185; *B.* **47**, 2629). —

Anlagerung von Aldehyden an Phenanthrenchinon im Sonnenlicht: KLINGER, *A.* **382**, 213. Bei der Einw. von Diazomethan in Äther entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{10}O_3$ (s. u.) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** I, 517; vgl. BILTZ, PAETZOLD, *A.* **433**, 83). Phenanthrenchinon liefert beim Erwärmen mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol 5-Oxo-2.3-diphenylen-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2) (Syst. No. 2619) (BESCHKE, *A.* **398**, 279). Bei siebentägigem Erwärmen mit Malonsäurediäthylester, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 50° erhält man das Lacton des Acetoxy-[10-oxy-phenanthryl-(9)]-malonsäure-monoäthylesters (Formel I; Syst. No. 2624) und Acetoxy-phenanthroxyl-malonsäure-diäthylester (Formel II; Syst. No. 1460) (RICHARDS, *Soc.* **97**, 1457). Gibt mit o-Xylylen-

I. $C_6H_4\cdot C$—$C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot CO$ II. $C_6H_4\cdot CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ / $C_6H_4\cdot CO$

dicyanid in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol 1.2; 3.4-Dibenzo-anthracen-dicarbonsäure-(9.10)-amidnitril (HINSBERG, *B.* **43**, 1362). Liefert bei der Einw. von Diglykolsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol + Benzol und nachfolgendem Ansäuern 2.5-Dioxy-3.4-diphenylen-tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.5) oder 3.4-Dioxy-3.4-diphenylen-tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2617) (H., *B.* **45**, 2417). Bei der Einw. von Thiodiglykolsäurediäthylester in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol + Benzol und nachfolgendem Ansäuern erhält man 3.4-Diphenylen-thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2604) (H., *B.* **43**, 902). Phenanthrenchinon liefert bei 14tägigem Aufbewahren mit Acetessigsäureäthylester, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 20° hauptsächlich Acetoxy-phenanthroxyl-acetessigsäureäthylester $C_6H_4\cdot CH\cdot C(CO\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_4\cdot CO$ (Syst. No. 1442) (R., *Soc.* **97**, 1459). Gibt mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazinhydrochlorid in siedender Essigsäure eine bei 221—222° schmelzende Verbindung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 253). Bildung von 10-Arylazo-phenanthrolen-(9) bei der Einw. von Arylhydrazinen: AUWERS, *A.* **378**, 212; CH., F., *G.* **44** II, 254. Phenanthrenchinon liefert bei der Einw. von N-Phenyl-N-acetyl-hydrazin oder N-Phenyl-N-benzoyl-hydrazin das Acetat bezw. das Benzoat des 10-Benzolazo-phenanthrols-(9) (AUWERS, *A.* **378**, 215, 217). Kondensation mit aromatischen Oxy-hydrazino-sulfonsäuren zu Farbstoffen: LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* **1913** I, 1375; *Frdl.* **11**, 399. — Phenanthrenchinon liefert mit $SbCl_5$ in CCl_4 eine tiefrote Lösung; diese Reaktion eignet sich zum Nachweis von Phenanthrenchinon neben Anthrachinon (vgl. S. 409) (HILPERT, WOLF, *B.* **46**, 2217).

Phenanthrenchinon-kalium $KC_{14}H_8O_2$. *B.* Aus Phenanthrenchinon in Pyridin und 4-Phenyl-benzophenon-kalium in Äther (SCHLENK, THAL, *B.* **46**, 2851). Dunkelbraun. — $C_{14}H_8O_2 + HBr$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Bromwasserstoff in Benzol (GOMBERG, CONE, *A.* **376**, 234). — $2C_{14}H_8O_2 + HClO_4$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Überchlorsäure in Eisessig (K. A. HOFMANN, METZLER, LECHER, *B.* **43**, 181). Pleochroitisch (hellgelb bis braunrot). Wird durch absol. Alkohol und wasserfreien Äther in die Komponenten gespalten. — $C_{14}H_8O_2 + HClO_4$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und viel überschüssiger warmer Überchlorsäure (H., M., L.). Ziegelrote Nadeln. Wird beim Aufbewahren an der Luft sowie bei der Einw. von Wasser oder von wasserfreiem Äther in die Komponenten gespalten. — $C_{14}H_8O_2 + HNO_3$ *(S. 800)*. Rote Nadeln. F: 80—83° (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 237). Ist in konz. Salpetersäure (über 11,2 n) beständig (KNOX, WILL, *Soc.* **115**, 850). — $C_{14}H_8O_2 + ZnBr_2$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Eisessig (K., INNES, *Soc.* **105**, 1453). Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $2C_{14}H_8O_2 + ZnI_2$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Eisessig (K., I.). Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). Wird durch Wasser schnell zersetzt. — $C_{14}H_8O_2 + CdCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in absol. Alkohol (K., I.). Wird durch heißen Alkohol zersetzt. — $C_{14}H_8O_2 + CdBr_2$. *B.* Aus den Komponenten in absol. Alkohol (K., I.). Wird durch heißen Alkohol zersetzt. — $C_{14}H_8O_2 + CdI_2$. *B.* Aus den Komponenten in absol. Alkohol (K., I.). Wird durch heißen Alkohol zersetzt. — $2C_{14}H_8O_2 + HgBr_2$. *B.* Aus den Komponenten in Aceton (K., I.). Rot. Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen.

Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{14}H_8O_2 + C_2HO_2Cl_3$. *B.* Aus den Komponenten in CCl_4 (K. H. MEYER, *B.* **43**, 164). Ziegelrote Nadeln (aus CCl_4). F: 138°. — Verbindung mit Hexamethylbenzol $C_{14}H_8O_2 + C_{12}H_{18}$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Eisessig (PFEIFFER, *A.* **412**, 297). Orangefarbige Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 160—163°. An der Luft längere Zeit haltbar. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 100—110° in die Komponenten. — Verbindung von Phenanthrenchinon mit Phenanthrenhydrochinon, Phenanthrenchinhydron $C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_{10}O_2$ *(S. 801)*. *B.* Aus Phenanthrenchinon bei sechsmonatiger Belichtung der Lösungen in Toluol, Äthylbenzol, m-Xylol, Mesitylen oder p-Cymol mit Sonnenlicht unter Luftabschluß (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 263, 270). Gibt mit Natronlauge eine grüne Färbung.

Verbindung $C_{15}H_{10}O_3$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Diazomethan in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** I, 517; vgl. BILTZ, PAETZOLD, *A.* **433**, 83). — Orangegelbe Nadeln

(aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 200° Phenanthrenchinon. Beständig gegen Permanganat. Wird beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol zum Teil in Phenanthrenchinonmonoxim und -dioxim übergeführt.

Phenanthrenchinon-monoxim $C_{14}H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot OH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 803)*. Behandelt man Phenanthrenchinon-monoxim, anfänglich in äther. Suspension, mit PCl_5 und destilliert das Reaktionsprodukt, so erhält man 4-Cyan-fluorenon (Borsche, Sander, *B.* **47**, 2825). Phenanthrenchinonmonoxim gibt beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol 3-Oxo-5.6-diphenylen-2.3-dihydro-1:2.4-triazin (Syst. No. 3882) (J. Schmidt, Schairer, Glatz, *B.* **44**, 279).

Phenanthrenchinon-monosemicarbazon $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem verdünntem Alkohol (J. Schmidt, Schairer, Glatz, *B.* **44**, 278). — Goldgelbe Nadeln mit $^1/_2$ Mol Alkohol (aus viel Alkohol); alkoholfreie Krystallwarzen (aus wenig Alkohol). F: ca. 220° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Substitutionsprodukte des Phenanthrenchinons.

2-Chlor-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Cl = O:C_{14}H_7Cl:O$ *(S. 804)*. F: 252—253° (J. Schmidt, Sauer, *B.* **44**, 3249).

Monoxim $C_{14}H_8O_2NCl = O:C_{14}H_7Cl:N\cdot OH$. Die Beziehung zu dem im *Hptw., S. 804* beschriebenen Monoxim ist unbekannt; vermutlich liegen in beiden Präparaten Gemische vor. — F: 180—185° (J. Schmidt, Sauer, *B.* **44**, 3250). Löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure 3-Oxo-5.6-chlordiphenylen-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3882). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

Monosemicarbazon $C_{15}H_{10}O_2N_3Cl = O:C_{14}H_7Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Chlor-phenanthrenchinon und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem verdünntem Alkohol (J. Schmidt, Sauer, *B.* **44**, 3250). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

3-Chlor-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Cl = O:C_{14}H_7Cl:O$. *B.* Bei der Oxydation von 3.9-Dichlor- oder von 3.10-Dichlor-phenanthren mit CrO_3 in siedendem Eisessig (Sandqvist, Hagelin, *B.* **51**, 1523, 1526). Bei der Oxydation von 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9) mit CrO_3 in Eisessig (Nylén, *B.* **53**, 163). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 261° (korr.) (S., H.), 264,5—265° (korr.) (N.). Löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (S., H.). Unlöslich in $NaHSO_3$-Lösung (S., H.).

Monoxim $C_{14}H_8O_2NCl = O:C_{14}H_7Cl:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Chlor-phenanthrenchinon und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (Sandqvist, Hagelin, *B.* **51**, 1523). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (Zers.).

x.x-Dichlor-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = O:C_{14}H_6Cl_2:O$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Chlor in Nitrobenzol bei 100° in Gegenwart von Chlorüberträgern (BASF, D. R. P. 222206; *C.* 1910 II, 49; *Frdl.* 10, 622). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 300°. Kondensation mit 1-Amino-anthrachinon: BASF.

1(?)-Brom-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br = O:C_{14}H_7Br:O$. *B.* Aus 1.9(oder 1.10)-Dibrom-phenanthren(?) bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig (Sandqvist, *B.* **48**, 1149). — Gelbe Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 233—234°.

Monoxim $C_{14}H_8O_2NBr = O:C_{14}H_7Br:N\cdot OH$. *B.* Aus 1(?)-Brom-phenanthrenchinon und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (Sandqvist, *B.* **48**, 1149). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 213° (Zers.).

3-Brom-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br = O:C_{14}H_7Br:O$ *(S. 805)*. *B.* Bei der Oxydation von 3.9-Dibrom-phenanthren mit CrO_3 (Sandqvist, *B.* **53**, 171). Aus 10-Chlor-3(oder 6)-brom-9-oxy-phenanthren bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig (J. Schmidt, Lumpp, *B.* **43**, 430). — Gelbe oder rotbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 268° (Sch., L.). Fast unlöslich in $NaHSO_3$-Lösung (S.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 177° (Sch., L.).

Dioxim $C_{14}H_9O_2N_2Br = HO\cdot N:C_{14}H_7Br:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-phenanthrenchinon, Hydroxylaminhydrochlorid und Bariumcarbonat in siedendem Alkohol (J. Schmidt, Lumpp, *B.* **43**, 431). — Grüne Krystalle (aus Alkohol). F: 212° (Zers.).

Monosemicarbazon $C_{15}H_{10}O_2N_3Br = O:C_{14}H_7Br:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-phenanthren-chinon und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 431). — Gelbe Krystalle. F: 242° (Zers.).

Oxim-semicarbazon $C_{15}H_{11}O_2N_4Br = HO\cdot N:C_{14}H_7Br:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-phenanthrenchinonmonoxim beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol (J. SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 282). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 274—275°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 3-Oxo-5.6-brom-diphenylen-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3882).

x.x-Dibrom-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = O:C_{14}H_6Br_2:O$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und der berechneten Menge Brom in Nitrobenzol bei 100° (BASF, D.R.P. 222206; *C.* **1910** II, 49; *Frdl.* **10**, 622). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 288° (BASF, Priv.-Mitt.). — Liefert bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure eine Dibrom-diphensäure (Syst. No. 993) (BASF, Priv.-Mitt.). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) x.x-Dibrom-x-nitro-phenanthrenchinon, beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure x-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 623). Beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure entsteht x.x-Dibrom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon (BASF, D.R.P. 247415; *C.* **1912** II, 75; *Frdl.* **11**, 503). Gibt beim Kochen mit Anilin und Kupferpulver x.x-Dianilino-phenanthrenchinon (M., W.). Kondensation mit 1-Amino-anthrachinon: BASF, D.R.P. 269194; *C.* **1914** I, 437; *Frdl.* **11**, 693.

2-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$ *(S. 806)*. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-phenanthren mit CrO_3 in Essigsäure (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1497). — F: 260° (SCH., H.). — Gibt mit Brom und Essigsäure im Rohr bei 140° x-Brom-2-nitro-phenanthrenchinon (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 623).

3-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$ *(S. 806)*. Gibt bei der Reduktion mit rotem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 140° zwei Hydrojodide des 3-Amino-phenanthrens (J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3247).

Oxim-semicarbazon $C_{15}H_{11}O_4N_5 = HO\cdot N:C_{14}H_7(NO_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinonmonoxim beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol (J. SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 282). — Grüngelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 249—250° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 3-Oxo-5.6-nitrodiphenylen-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3882).

4-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$ *(S. 807)*. *B.* Aus 4-Nitro-phenanthren durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1497). — Zur Trennung von 2-Nitro- und 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon vgl. SCH., SCHAIRER, *B.* **44**, 741.

Dioxim $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_{14}H_7(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol bei Gegenwart von $BaCO_3$ (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **44**, 742). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.).

Monosemicarbazon $C_{15}H_{10}O_4N_4 = O:C_{14}H_7(NO_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenanthrenchinon mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol (J. SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 280). — Gelbe Krystalle. F: 210—211° (Zers.).

Oxim-semicarbazon $C_{15}H_{11}O_4N_5 = HO\cdot N:C_{14}H_7(NO_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenanthrenchinonmonoxim mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol (J. SCHMIDT, SCHAIRER, GLATZ, *B.* **44**, 280). — Gelbgrünes, wenig lösliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 240° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Salzsäure 3-Oxo-5.6-nitrodiphenylen-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3882).

Bei 260—266° schmelzendes x-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$ *(S. 807)*. Ist nach J. SCHMIDT, HEINLE (*B.* **44**, 1491) zu streichen.

x-Brom-2-nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_4NBr = O:C_{14}H_6Br(NO_2):O$. *B.* Aus 2-Nitro-phenanthrenchinon, Brom und Essigsäure im Rohr bei 140° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 623). — Rotgelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 300°. — Gibt beim Kochen mit Anilin und Kupferpulver 2-Nitro-x-anilino-phenanthrenchinon.

x-Brom-4-nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_4NBr = O:C_{14}H_6Br(NO_2):O$. *B.* Aus 4-Nitro-phenanthrenchinon und überschüssigem Brom in wenig Nitrobenzol bei 110° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 623). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 224—226°. — Gibt beim Kochen mit Anilin und Kupferpulver 4-Nitro-x-anilino-phenanthrenchinon.

x.x-Dibrom-x-nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_5O_4NBr_2 = O:C_{14}H_5Br_2(NO_2):O$. *B.* Aus x.x-Dibrom-phenanthrenchinon beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 623). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 244—245°. — Gibt beim Kochen mit Anilin und Kupferpulver x-Nitro-x.x-dianilino-phenanthrenchinon.

2.5-Dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:O$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw., S. 808* als 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon aufgeführten Verbindung zu (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455**, 281; J. SCHMIDT, Priv.-Mitt.). — Beim Erhitzen mit Schwefel, Natriumsulfid und wenig Wasser entsteht ein schwefelhaltiger Küpenfarbstoff (BASF, D.R.P. 247415; *C.* **1912** II, 75; *Frdl.* **11**, 503).

2.7-Dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:O$ *(S. 807)*. Gibt beim Erhitzen mit Schwefel, Natriumsulfid und Wasser einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff (BASF, D.R.P. 247415; *C.* **1912** II, 75; *Frdl.* **11**, 503).

4.5-Dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:O$ *(S. 808)*. Ist als 2.5-Dinitro-phenanthrenchinon erkannt worden (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455**, 281; J. SCHMIDT, Priv.-Mitt.).

2-Chlor-x.x-dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_5O_6N_2Cl = O:C_{14}H_5Cl(NO_2)_2:O$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-phenanthrenchinon mit rauchender Salpetersäure (J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3252). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 274°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol. — Gibt mit Chromschwefelsäure eine Chlordinitrodiphensäure (Syst. No. 993).

3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_5O_6N_2Br = O:C_{14}H_5Br(NO_2)_2:O$. *B.* Aus 3-Brom-phenanthrenchinon oder 10-Chlor-3(oder 6)-brom-9-oxy-phenanthren bei der Einw. roter rauchender Salpetersäure, erst unter Kühlung, dann in der Siedehitze (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 434). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 298°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure und nachfolgenden Oxydation des Reaktionsprodukts mit Luftsauerstoff in konz. $NaHCO_3$-Lösung 3-Chlor-x.x-diamino-phenanthrenchinon. Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak-Lösung (D: 0,907) 3-Brom-x-nitro-x-amino-phenanthrenchinon.

Monoxim $C_{14}H_6O_6N_3Br = O:C_{14}H_5Br(NO_2)_2:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 435). — Grüne Prismen (aus Alkohol). F: 196° (Zers.).

Monosemicarbazon $C_{15}H_8O_6N_5Br = O:C_{14}H_5Br(NO_2)_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 435). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 272°.

x-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_5O_6N_2Br = O:C_{14}H_5Br(NO_2)_2:O$. *B.* Aus x.x-Dibrom-phenanthrenchinon beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 623). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure + Nitrobenzol). F: oberhalb 300°. — Gibt beim Kochen mit Anilin und Kupferpulver x.x-Dinitro-x-anilino-phenanthrenchinon.

x.x-Dibrom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_4O_6N_2Br_2 = O:C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2:O$. *B.* Aus x.x-Dibrom-phenanthrenchinon und Salpeterschwefelsäure (BASF, D.R.P. 247415; *C.* **1912** II, 75; *Frdl.* **11**, 503). — Schmilzt oberhalb 300°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel, Natriumsulfid und Wasser einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Phenyl-indandion-(1.3)*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form *(S. 808)*. Über den Enolisierungsgrad in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. HANTZSCH, *A.* **392**, 290. Beim Ansäuern der alkal. Lösungen unter Kühlung entsteht vorübergehend die Enolform als tiefroter Niederschlag (H., GAJEWSKI, *A.* **392**, 303). — F: 146° (DIECKMANN, *B.* **47**, 1439), 147—148° (H., G., *A.* **392**, 303). Mol.-Refr. in Benzol und Aceton bei 20°: H., G., *A.* **392**, 317. Die Lösungen in Alkohol sind orangerot, in Alkalien tiefrot (H., *A.* **392**, 290). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösungen in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und Methanol: H., *A.* **392**, 290; H., G., *A.* **392**, 316. — Die beim Kochen mit Benzoylchlorid entstehende Verbindung ist nicht α.γ-Diketo-β-phenyl-β-benzoyl-hydrinden (BRAUN, *B.* **28**, 1390), sondern 1-Benzoyloxy-3-oxo-2-phenyl-inden (Syst. No. 905) (HANTZSCH, *A.* **392**, 300). — $NaC_{15}H_9O_2$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *A.* **392**, 289; H., G., *A.* **392**, 316.

2-Chlor-1.3-dioxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Chlor-2-phenyl-indandion-(1.3) $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl\cdot C_6H_5$ *(S. 809)*. Farblose Krystalle (aus Benzol) (HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 303). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., G., *A.* **392**, 311, 316.

2-Brom-1.3-dioxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Brom-2-phenyl-indandion-(1.3) $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr\cdot C_6H_5$ *(S. 809)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 311.

2. ***9.10-Dioxo-1-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 1-Methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$ *(S. 809)*. *B.* Durch Erwärmen von 1-Methyl-anthracen mit Chromsäure in Eisessig (O. FISCHER, SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 204). Man kocht 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon mit Kaliumacetat und einer Spur Kupfer in Nitrobenzol (ULLMANN, MINAJEFF, *B.* **45**, 688). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig + Alkohol). F: 170° bis 171° (F., S.), 171—172° (U., M.). Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Ligroin (F., S.), leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther (U., M.). — Färbt sich am Licht rot (F., S.). Gibt mit Salpetersäure im Rohr bei 160° Anthrachinon-carbonsäure-(1) (F., S.). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht x-Nitro-1-methyl-anthrachinon (F., ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 292). Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf schwache Rotglut entsteht 1-Methyl-anthracen (F., S.). Einw. von Thionylchlorid bei 230—250°: H. MEYER, *M.* **36**, 729. — Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure (F., S.).

2-Chlor-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$. Über eine Verbindung, die nach ULLMANN, DASGUPTA (*B.* **47**, 554) diese Konstitution hat, s. bei 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon.

4-Chlor-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$ *(S. 809)*. Gibt mit Mangandioxyd und Schwefelsäure bei 40° 4-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(1) (AGFA, D.R.P. 267081; *C.* **1913** II, 1906; *Frdl.* **11**, 593). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 60—70° 2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* **47**, 461); beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Gegenwart von Borsäure auf dem Wasserbad entsteht 2-Nitro-4-oxy-1-methyl-anthrachinon (F., R., *B.* **47**, 465). 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (F., SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 207) oder mit Schwefelsäuremonohydrat (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 217) auf 120° 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub auf schwache Rotglut 1-Methyl-anthracen (F., S., *J. pr.* [2] **83**, 203). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak 4-Chlor-1-methyl-anthracen (F., S.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in siedendem Eisessig entsteht 4-Chlor-1-methyl-anthron-(9 oder 10) (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 291). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon in Nitrobenzol bei 160—170° erhält man 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) (BASF, D.R.P. 259365; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 595). 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon gibt beim Behandeln mit Brom in siedendem Nitrobenzol einen Küpenfarbstoff [orangefarbene Krystalle; F: oberhalb 300°; mit roter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure] (Höchster Farbw., D.R.P. 259881; *C.* **1913** I, 1944; *Frdl.* **11**, 710). Liefert mit Spuren von Kupfer in Gegenwart von Kaliumacetat in siedendem Nitrobenzol 1-Methyl-anthrachinon; bei Anwendung der äquimolekularen Menge Kupfer in Abwesenheit von Kaliumacetat entsteht als Hauptprodukt 4.4'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (U., M., *B.* **45**, 688). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat erhält man Methylpyrazolanthron (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3573) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 301554; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 409). Liefert mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat bei 185° 4-Anilino-1-methyl-anthrachinon (HELLER, *B.* **45**, 795); reagiert analog mit p-Toluidin (H.).

x-Nitro-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_4N = CH_3\cdot C_{14}H_6O_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Methyl-anthrachinon und Salpetersäure (D: 1,48) bei gewöhnlicher Temperatur (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 292). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 252°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Eisessig; unlöslich in Alkalien. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***9.10-Dioxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$ *(S. 809)*. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-2-methyl-anthrachinon mit amylalkoholischer Natronlauge und Zinkstaub und Oxydation des entstandenen Anthranols durch Luftsauerstoff (HELLER, *B.* **45**, 796). Durch Einw. von Kaliumkupfer-

cyanür-Lösung auf diazotiertes 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (TERRES, *B.* **46**, 1646). — *Darst.* Man erhitzt 157 g 2-p-Toluyl-benzoesäure mit 1,4 kg rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) 2 Stdn. auf dem Wasserbad oder 1 Stde. auf 125—130°; Ausbeute: 86—95% der Theorie (Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 43). — F: 175—177° (KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1068; *C.* **1915** I, 999), 176° (korr.) (Org. Synth.), 177—178° (TERRES, *B.* **46**, 1647). — 2-Methyl-anthrachinon gibt bei der Oxydation mit Braunstein in Schwefelsäure (AGFA, D.R.P. 267081; *C.* **1913** II, 1906; *Frdl.* **11**, 593) oder mit Chromsäure in Eisessig + Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure und nachfolgendem Verseifen des Diacetats mit Salzsäure (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 715) Anthrachinon-aldehyd-(2). Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor zu 2-Methyl-anthracen reduziert (SCHOLL, *M.* **39**, 237). Durch Einw. der berechneten Mengen Chlor bei 150—160° bezw. Sulfurylchlorid bei 170° erhält man ω-Chlor- und ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676). 2-Methyl-anthrachinon gibt in Nitrobenzol-Lösung mit Sulfurylchlorid oder Chlor in Gegenwart von Jod auf dem Wasserbad hauptsächlich 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 737; vgl. a. AGFA, D.R.P. 269249, 293156; *C.* **1914** I, 507; **1916** II, 289; *Frdl.* **11**, 548; **12**, 410). Bei 170° im geschlossenen Rohr erhält man mit 0,8 Tln. Brom ω-Brom-2-methyl-anthrachinon, mit 1,6 Tln. Brom ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676) und mit 2,4 Tln. Brom ω.ω.ω-Tribrom-2-methyl-anthrachinon (BASF; ECKERT, *M.* **35**, 299). Die Bromierung zu ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon verläuft in Nitrobenzol-Lösung am besten bei 145—160° (U., K., *B.* **46**, 718; HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, *B.* **46**, 710). 2-Methyl-anthrachinon gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 1.5-Dinitro- und 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon[1]) (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 3454). Erhitzt man 2-Methyl-anthrachinon mit Schwefel auf 250—300° und läßt auf das Reaktionsprodukt nacheinander konz. Schwefelsäure und Natriumhypochlorit einwirken, so erhält man einen orangefarbenen Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P 223176; *C.* **1910** II, 353; *Frdl.* **10**, 747). Einw. von Aceton und konz. Schwefelsäure auf 2-Methyl-anthrachinon: J. MEYER, D.R.P. 247187; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 694.

1-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$ *(S. 810)*. *B.* Neben anderen Produkten durch Behandeln von 2-Methyl-anthrachinon in Nitrobenzol-Lösung auf dem Wasserbad bei Gegenwart von Jod mit Sulfurylchlorid (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 737; vgl. AGFA, D.R.P. 269249; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 548) oder Chlor (AGFA, D.R.P. 293156; *C.* **1916** II, 289; *Frdl.* **12**, 410). Man stellt aus Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-disulfid und Salpetersäure (ULL., B., *B.* **49**, 738) oder aus 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, *B.* **46**, 711) 2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1) dar und erhitzt diese mit Natriumchlorat und Salzsäure (ULL., B.; H., UHL., R.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 171° (H., UHL., R.), 171,5° (ULL., B.). Fast unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Nitrobenzol und Pyridin mit gelber Farbe (ULL., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Brom in Nitrobenzol-Lösung auf 170—175° 1-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon (H., UHL., R.; ULL., B., *B.* **49**, 744; vgl. a. BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676). Beim Kochen mit Kaliumsulfid in 80%igem Alkohol erhält man Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-disulfid (ULL., B., *B.* **49**, 739). Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Naphthalin 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (ULL., B., *B.* **49**, 740). Gibt in Gegenwart von wenig Kupferacetat beim Kochen mit Phenol und Kaliumcarbonat 1-Phenoxy-2-methyl-anthrachinon, mit Anilin und Kaliumacetat 1-Anilino-2-methyl-anthrachinon; reagiert analog mit p-Toluolsulfamid (ULL., B., *B.* **49**, 742). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (AGFA, D.R.P. 269249; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 548).

Ein Präparat (gelbe Nadeln; F: 170—171°), das von ULLMANN, DASGUPTA (*B.* **47**, 554, 557) für 2-Chlor-1-methyl-anthrachinon gehalten wurde, das aber nach Bildungsweise und Schmelzpunkt wahrscheinlich als 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon anzusehen ist, wurde in geringerer Menge neben 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon beim Erwärmen von 3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure erhalten.

3-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$ *(S. 810)*. Fast farblose Tafeln (aus Toluol). F: 219° (korr.) (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 557). Leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

2¹-Chlor-2-methyl-anthrachinon, ω-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_2Cl$ *(S. 811)*. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon und Chlor bei 150—160° oder 1 Mol Sulfurylchlorid bei 170° (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676).

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] EDER, WIDMER, BÜTLER, *Helv.* **7**, 343, 348; LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 647.

— Verwendung zur Darstellung eines orangefärbenden schwefelhaltigen Küpenfarbstoffs: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 223176; *C.* **1910** II, 353; *Frdl.* **10**, 747.

$2^1.2^1$-Dichlor-2-methyl-anthrachinon, ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CHCl_2$ *(S. 811)*. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon und Chlor bei 150—160° oder 2 Mol Sulfurylchlorid bei 170° (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676). — Krystalle (aus Eisessig). F: 200°. Schwer löslich in Alkohol. — Darstellung von Küpenfarbstoffen aus ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon durch Kochen mit Thioharnstoff und wasserfreiem Natriumacetat in Pyridin: BASF, D.R.P. 241805; *C.* **1912** I, 180; *Frdl.* **10**, 748; durch Erhitzen mit 2.3-Diamino-anthrachinon und 80%/oiger Schwefelsäure auf 150°: Schaarschmidt, D.R.P. 251480; *C.* **1912** II, 1505; *Frdl.* **11**, 645.

$3.2^1.2^1$-Trichlor-2-methyl-anthrachinon, 3.ω.ω-Trichlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_7O_2Cl_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-2-methyl-anthrachinon in Trichlorbenzol-Lösung mit Chlor bei 150—180° (BASF, D.R.P. 254450; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 546). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 3-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2).

$3.2^1.2^1.2^1$-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon, 3.ω.ω.ω-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_6O_2Cl_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CCl_3$. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-2-methyl-anthrachinon in Trichlorbenzol-Lösung mit Chlor bei 150—180° (BASF, D.R.P. 254450; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 546). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2).

3-Brom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2-[4-Brom-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) auf dem Wasserbad (Heller, *B.* **45**, 795). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 219—220°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit amylalkoholischer Natronlauge und Zinkstaub bei nachfolgender Oxydation des entstandenen Anthranols durch den Sauerstoff der Luft 2-Methyl-anthrachinon.

2^1-Brom-2-methyl-anthrachinon, ω-Brom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_2Br$ *(S. 811)*. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon und Brom bei 170° im geschlossenen Rohr (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676). — Krystalle (aus Eisessig). F: 200—202°.

$2^1.2^1$-Dibrom-2-methyl-anthrachinon, ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CHBr_2$ *(S. 811)*. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon und 1,6 Tln. Brom bei 170° im Rohr (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676; vgl. Hepp, Uhlenhuth, Römer, *B.* **46**, 710). Aus 2-Methyl-anthrachinon und 1,6—2 Tln. Brom in Nitrobenzol-Lösung bei 145—160° (H., Uhl., R.; Ullmann, Klingenberg, *B.* **46**, 718). — Blättchen (aus Toluol). F: 228—229° (korr.) (Ull., K.). Unlöslich in Äther und Ligroin, spurenweise löslich in heißem Alkohol und Aceton, in der Wärme leicht löslich in Benzol und Eisessig mit schwach gelber Farbe, sehr leicht in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin (Ull., K.). — Liefert beim Erhitzen auf 230—240° α.β-Dibrom-α.β-di-anthrachinonyl-(2)-äthylen (Ull., K., *B.* **46**, 723). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° Anthrachinon-aldehyd-(2) und Anthrachinon-carbonsäure-(2) (Ull., K.). Beim Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol (H., Uhl., R.; Ull., K.; Höchster Farbw., D. R. P. 267546; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 709), mit Natriumjodid in Aceton (H., Uhl., R.; Höchster Farbw., D.R.P. 260662; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 709) oder mit Diäthylanilin (Ull., K.) erhält man Anthraflavon. ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon liefert beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat β-[Anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure (Bayer & Co., D.R.P. 282265; *C.* **1915** I, 516; *Frdl.* **12**, 447; Eckert, *M.* **35**, 291). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthrachinon (Ull., K.).

1-Chlor-$2^1.2^1$-dibrom-2-methyl-anthrachinon, 1-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_7O_2ClBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CHBr_2$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und Brom in Nitrobenzol bei 160—170° (Hepp, Uhlenhuth, Römer, *B.* **46**, 711; Ullmann, Bincer, *B.* **49**, 744; vgl. a. BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 676). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 176° (H., Uhl., R.), 179° (korr.) (Ull., B.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, leicht löslich in heißem Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure (Ull., B.). Die Lösungen sind gelb (Ull., B.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 130—135° 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) (Ull., B.). Beim Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton erhält man α.β-Bis-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-äthylen (H., Uhl., R.).

3-Chlor-$2^1.2^1$-dibrom-2-methyl-anthrachinon, 3-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_7O_2ClBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CHBr_2$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-anthra-

chinon und Brom im geschlossenen Rohr oder in Nitrobenzol-Lösung bei 165—170° (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 558). — Blättchen (aus Toluol). F: 210—211° (korr.). Unlöslich in Äther und Ligroin, fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Eisessig, löslich in Pyridin, warmem Benzol, Toluol und Nitrobenzol. — Gibt beim Erhitzen mit konzentrierter oder besser rauchender Schwefelsäure auf 130° 3-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2). Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol α.β-Bis-[3-chlor-anthrachinonyl-(2)]-äthylen.

$2^1.2^1.2^1$-Tribrom-2-methyl-anthrachinon, ω.ω.ω-Tribrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_7O_2Br_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CBr_3$. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon und überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr bei 170° (BASF, D.R.P. 216715; *C.* **1910** I, 213; *Frdl.* **9**, 677; vgl. ECKERT, *M.* **35**, 299). — Gelbliche Schuppen (aus Nitrobenzol oder Xylol). F: 281° (E.). Ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol und Xylol (E.). — Gibt beim Erhitzen mit Kalkmilch auf 180° Anthrachinon-carbonsäure-(2) (E.). Beim Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol erhält man Di-anthrachinonyl-(2)-acetylen (E.).

1-Nitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$ *(S. 811).* F: 269—270° (SCHOLL, *M.* **34**, 1020 Anm. 2). — Schäumt bei 330—332° auf; das Zersetzungsprodukt färbt Baumwolle aus schwarzbrauner Küpe braun an (SCH.). Gibt mit Chlor in Nitrobenzol-Lösung bei 180° 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) (BASF, D.R.P. 250742; *C.* **1912** II, 1243; *Frdl.* **11**, 594). Verhalten beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Trichlorbenzol bei 160—180°: BASF, D.R.P. 252578; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 545. Gibt beim Kochen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) und zwei schwarze, alkaliunlösliche Verbindungen $C_{30}H_{15}O_6N$ (?) (die eine löslich, die andere unlöslich in Chloroform), die Baumwolle aus der Küpe violettbraun bezw. graubraun färben (SCH., *M.* **34**, 1019).

3-Nitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Thionylchlorid und Erhitzen des entstandenen Säurechlorids in Nitrobenzol-Lösung (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Strohgelbe Blättchen (aus Chlorbenzol). F: 256—257° (unkorr.) (I. G.). — Gibt in Trichlorbenzol-Lösung beim Behandeln mit Chlor bei 150—180° 3.ω.ω-Trichlor- und 3.ω.ω.ω-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon (BASF, D.R.P. 254450; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 546).

1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Neben 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon beim Nitrieren von 2-Methyl-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 3454)[1]).

1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Neben 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon beim Nitrieren von 2-Methyl-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 3454)[1]).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***1.3-Diphenyl-cyclobutandion-(2.4)*** bezw. ***1.3-Diphenyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot HC{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C{\lessgtr}^{CO}_{C(OH)}{>}CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. SCHROETER, *B.* **49**, 2697[2]).

a) Bei 73° schmelzende Form (Keto-Form). *B.* Beim Behandeln von Phenylchloressigsäurechlorid mit Zink in absol. Äther und 2-stdg. Aufbewahren der Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von Petroläther, neben der bei 160° schmelzenden Form (STAUDINGER, *B.* **44**, 538). Durch Aufbewahren von Phenylketen in Äther-Petroläther-Lösung (ST.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 73°. Destilliert im Hochvakuum zum Teil unzersetzt bei ca. 133°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther. Unlöslich in Sodalösung. — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam unter Entwicklung eines Geruchs nach Benzaldehyd zu einem gelben Öl. Reagiert nicht mit Brom und Phenylisocyanat. Gibt mit Semicarbazid eine unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 220—230° (Zers.). Liefert mit konz. Ammoniak in Methanol α.γ-Diphenyl-acetessigsäureamid. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge die höherschmelzende Form und Dibenzylketon. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

---

[1]) Die Präparate von SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT wurden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von EDER, WIDMER, BÜTLER (*Helv.* **7**, 348; vgl. auch LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 647, 656) als Gemische erkannt; reines 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon schmilzt bei 346—347° (L., F.), reines 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon bei 293—294° (E., W., B.; L., F.).

[2]) Vgl. ferner Anm. 1 auf S. 309.

b) Bei 160° schmelzende Form (Ketoenol-Form). *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. Durch Erwärmen der niedrigerschmelzenden Form mit verd. Natronlauge (STAUDINGER, *B.* **44**, 540). — Krystalle mit $^1/_2$ Mol Benzol (aus Benzol + Essigester). F: 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Äther und Essigester, leicht in Alkohol und Aceton. Löslich in Sodalösung. Verhält sich bei der Titration gegen Barytwasser wie eine einbasische Säure. — Verliert das Krystallbenzol bei 100°. Zersetzt sich beim Lösen in Methanol. Verharzt beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser oder verd. Säuren. Bleibt beim Kochen in alkal. Lösung unverändert. Entfärbt Brom- und Permanganat-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid in Methanol eine dunkelviolette Färbung.

2. ***9.10-Dioxo-2-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Äthyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 2-Äthyl-anthron-(9) mit Brom in Eisessig und Kochen des Reaktionsgemisches (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 694). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) 1-Nitro-2-äthyl-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb, in der Wärme grüngelb.

1-Jod-2-äthyl-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 1-Amino-2-äthyl-anthrachinon mit Kaliumjodid (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 695). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 149°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 240° Bis-[2-äthyl-anthrachinonyl-(1)].

1-Nitro-2-äthyl-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-anthrachinon und Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 694). — Gelblichbraune Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 226°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte orangegelb, in der Hitze rot.

3. ***9.10-Dioxo-1.3-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.3-Dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ *(S. 815).* Die heiße Nitrobenzol-Lösung liefert beim Einleiten von Chlor 3-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (BASF, D. R. P. 259365; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 595). 1.3-Dimethyl-anthrachinon gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,37) 4-Nitro-1.3-dimethyl-anthrachinon, beim Eintragen in rauchende Salpetersäure (D: 1,52) 2.4-Dinitro-1.3-dimethyl-anthrachinon (SCHOLL, *B.* **43**, 353).

4-Jod-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6HI(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 4-Amino-1.3-dimethyl-anthrachinon mit Kaliumjodid-Lösung (SCHOLL, *B.* **43**, 354). — Krystalle (aus Eisessig). F: 118—119°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 210° Bis-[2.4-dimethyl-anthrachinonyl-(1)].

4-Nitro-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dimethyl-anthrachinon mit Salpetersäure (D: 1,37) (SCHOLL, *B.* **43**, 353). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. — Färbt sich am Licht orangegelb.

2.4-Dinitro-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-anthrachinon und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOLL, *B.* **43**, 354). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 283—285°.

4. ***9.10-Dioxo-1.4-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.4-Dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ *(S. 815).* *B.* Durch Erwärmen von 2-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **43**, 2891). — F: 140—141°. Leicht löslich in Eisessig. — Färbt sich am Licht allmählich dunkel.

5. ***9.10-Dioxo-2.3-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen, 2.3-Dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ *(S. 815).* *B.* Durch Erwärmen von 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid-Gehalt) auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **43**, 2891). — F: 205—206° (H.). — Die Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,1) zu Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) erfolgt bereits bei 180—190° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 208).

6. ***9.10-Dioxo-2.7-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren, 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Kondensation von p.p-Ditolyl mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LIEBERMANN, *B.* **44**, 1453).

Durch Erwärmen von 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dialdehyd-(2.2') mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAYER, *B.* **45**, 1112; vgl. M., *B.* **47**, 408). — Orange- oder braunrote Blätter (aus Benzol oder Alkohol). F: 222—223° (M.), 224° (L., *B.* **44**, 1454). Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (L.). — Liefert bei stundenlangem Kochen mit Chromsäure in Essigsäure oder verd. Schwefelsäure Phenanthrenchinon-carbonsäure-(2) (L., *B.* **45**, 1202; L., KARDOS, *B.* **46**, 201); bei 3-tägigem Kochen mit wäßr. Chromschwefelsäure erhält man Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4') (L., K.). Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure im Rohr bei 100° oder mit Zinkstaub in salzsäurehaltigem Eisessig 9.10-Dioxy-2.7-dimethyl-phenanthren (L., *B.* **45**, 1191). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün (L.; M.).

Monoxim $C_{16}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_{14}H_6O:N\cdot OH$. Gelbe Nadeln. F: 180—181° (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1192). — Beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Acetanhydrid im Rohr auf 130° und Kochen des Reaktionsproduktes mit 20%iger Natronlauge erhält man 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'). — Löst sich mit schwach violetter Farbe in konz. Schwefelsäure.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***γ.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-Benzal-α'-benzoyl-aceton, ω-Cinnamoyl-acetophenon, Benzoyl-cinnamoyl-methan*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Acetophenon mit Zimtsäureäthylester in Gegenwart von Natriumamid in Ligroin (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2040). Durch Kochen von Dibenzalbromaceton (S. 279) mit methylalkoholischer Kalilauge (HELLTHALER, *A.* **406**, 161). Durch Umsetzen der Natriumverbindung des Benzoylacetons mit Zimtsäurechlorid in Äther und Behandeln des öligen Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur (HIEMESCH, *B.* **47**, 116). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 111° (HIE.), 109° (R., D.), 108—109° (HE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (R., D.; HE.), sowie in Benzol, Eisessig, Aceton und Petroläther (HE.), schwer löslich in Methanol und Ligroin (R., D.). — Entfärbt saure oder sodaalkalische Permanganat-Lösung unter Entwicklung eines Geruchs nach Benzaldehyd (HE.). Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei tiefer Temperatur einen zinnoberroten Niederschlag, bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $C_{17}H_{12}O_2Br_2$(?) (s. u.) (HE.). Wird durch 10%ige Natronlauge in Acetophenon und Zimtsäure gespalten (HE.). Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol 3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-styryl-isoxazol (Syst. No. 4201) (R., D.). Gibt mit Phenylhydrazin Nadeln vom Schmelzpunkt 139—141° (HIE.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünbraune, im durchfallenden Licht rote Färbung (HIE.; vgl. R., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv gelb und fluoresciert grün (HE.; vgl. R., D.). Färberisches Verhalten gegen gebeizte Wolle: R., D.

Verbindung $C_{17}H_{12}O_2Br_2$(?). *B.* Durch Bromieren von ω-Cinnamoyl-acetophenon in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (HELLTHALER, *A.* **406**, 163). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). F: ca. 160° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Eisessig und heißem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

2. ***1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4)*** bezw. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH_2 \\ C_6H_5\cdot C:C(OH) \end{matrix}\!\!>\!CO$ (*S. 817*). *B.* {Man führt Dibenzalaceton .... (VORLÄNDER, SCHROEDTER, *B.* **36**, 1494}; vgl. v. LIEBIG, *A.* **405**, 197). — F: 176°. — Reduziert in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(3)(?). Beim Aufbewahren mit salzsaurem Hydroxylamin in sehr verd. Kalilauge erhält man eine in Sodalösung sehr leicht lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 162° (Zers.). Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder mit Acetylchlorid ein Acetat (Syst. No. 754) (V., SCH.; v. L.). Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kalilauge ein bei 124°, beim Erhitzen mit Benzoylchlorid ein bei 173° schmelzendes Monobenzoat. Gibt beim Erhitzen mit Anilin ein bei 133° schmelzendes Anilid, bei der Einw. von Phenylhydrazin in Chloroform ein bei 175—180° schmelzendes Phenylhydrazon.

3. ***1.1-Dibenzoyl-cyclopropan(?)*** $C_{17}H_{14}O_2 = (C_6H_5\cdot CO)_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Oxydation von 1-Benzyl-1-benzoyl-cyclopropan mit CrO_3 in Eisessig (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1570). — Würfel. F: 87—88°.

4. ***9.10-Dioxo-2-propyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Propyl-anthrachinon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 2-Propyl-anthron-(9) in Eisessig mit Brom und kocht das Reaktionsgemisch (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 701). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit siedender Salpetersäure (D: 1,37) Anthrachinon-carbonsäure-(2). Bei der Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,52) erhält man 1-Nitro-2-propyl-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure grüngelb.

1-Jod-2-propyl-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Zersetzen von diazotiertem 1-Amino-2-propyl-anthrachinon mit Kaliumjodid-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 703). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 148° bis 149°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 200° Bis-[2-propyl-anthrachinonyl-(1)]. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

1-Nitro-2-propyl-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Propyl-anthrachinon und Salpetersäure (D: 1,52) oder Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 702). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 180°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, leicht löslich in Chloroform. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte grüngelb, in der Hitze rotbraun.

5. ***9.10-Dioxo-2-isopropyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Isopropyl-anthrachinon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt 2-Isopropyl-anthron-(9) mit Brom in Eisessig und kocht das Reaktionsgemisch (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 707). — Gelbliche Nadeln. F: 44—45°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwerer in Aceton. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) 1-Nitro-2-isopropyl-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

1-Jod-2-isopropyl-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 1-Amino-2-isopropyl-anthrachinon mit Kaliumjodid-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 708). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 133° bis 134°. — Beim Erhitzen mit Kupferpulver in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 200° erhält man Bis-[2-isopropyl-anthrachinonyl-(1)]. — Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen unter Zersetzung rot.

1-Nitro-2-isopropyl-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Isopropyl-anthrachinon und Salpetersäure (D: 1,52) anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* 32, 707). — Gelbliche Täfelchen (aus Eisessig). F: 210—211°. Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform. — Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erhitzen rotbraun wird.

6. ***3.4(oder 4.5)-Dimethylmalonyl-acenaphthen, Dimethylacenaphthindandion*** $C_{17}H_{14}O_2$ (Formel I oder II). *B.* Durch Kondensation von Acenaphthen mit Dimethylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben Dimethyl-peri-acenaphthindandion (FREUND, FLEISCHER, *A.* 399, 192, 218). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 176,5—177,5°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester und Eisessig, in der Wärme in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Einwirkung von konz. Kalilauge: FR., FL., *A.* 399, 221. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb.

I. H_2C—CH_2; $\cdot CO$, $\cdot CO$ $>C(CH_3)_2$

II. H_2C—CH_2; $\cdot CO$; $CO \cdot C(CH_3)_2$

7. ***5.6-Dimethylmalonyl-acenaphthen, Dimethyl-peri-acenaphthindandion*** $C_{17}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Acenaphthen mit Dimethylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben 3.4(oder 4.5)-Dimethylmalonyl-acenaphthen (FREUND, FLEISCHER, *A.* 399, 218). — Spieße (aus Alkohol). F: 127,5—129°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, in der Wärme in Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig 4.5-Dimethylmalonyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8). Beim Kochen mit konz. Kalilauge erhält man 6-Isobutyryl-acenaphthen-carbonsäure-(5). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert gelbgrün.

$H_2C \cdot$, $H_2C \cdot$; $\cdot CO$, $\cdot CO$ $>C(CH_3)_2$

5. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_2$.

1. *α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-β-hexylen* $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ ist vielleicht als desmotrope Formel des 2-Oxy-6-methyl-2.4-diphenyl-1.2-pyrans (Syst. No. 2390) in Betracht zu ziehen (vgl. DILTHEY, *J. pr.* [2] **101**, 178).

2. ***1.3-Dimethyl-1.3-diphenyl-cyclobutandion-(2.4), dimeres Methyl-phenyl-keten*** $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)(CH_3)C\text{—}CO\\ OC\text{—}C(CH_3)(C_6H_5)\end{matrix}$ [1]). *B.* Man bewahrt Methyl-phenyl-keten unter Luftausschluß 6 Monate lang auf und erhitzt dann noch 4 Stdn. auf 100° (STAUDINGER, RUŽIČKA, *A.* **380**, 302). — Krystalle (aus Essigester). F: 161,5—162,5°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Methanol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther. — Beim Destillieren bildet sich zum Teil Methyl-phenyl-keten zurück. Beim Erhitzen mit Anilin erhält man eine Verbindung $(C_9H_8O)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_9H_8O)_x$, polymeres Methyl-phenyl-keten(?). *B.* Durch Erhitzen von dimerem Methyl-phenyl-keten mit Anilin (STAUDINGER, RUŽIČKA, *A.* **380**, 303). — Weißes Pulver (aus Essigester durch Methanol gefällt). F: 267° (Zers.).

3. ***9.10-Dioxo-1.3.5.7-tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon*** $C_{18}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dimethyl-benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid auf 80—120° (SEER, *M.* **33**, 39). Man kocht 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-benzophenon ca. 6 Tage lang und oxydiert das oberhalb 360° destillierende Reaktionsprodukt mit Chromsäure in Eisessig (S., *M.* **33**, 41). Durch Oxydation von 1.3.5.7-Tetramethyl-anthracen mit Chromsäure in Eisessig (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **11**, 268; vgl. S., *M.* **33**, 37). — Gelbe Nadeln (durch Sublimieren und Umkrystallisieren aus Alkohol). F: 235° (S.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, ziemlich leicht löslich in Benzol (S.). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) im Rohr auf 190—210° Anthrachinon-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) (S., *M.* **33**, 42). Wird von alkalischen Reduktionsmitteln nicht angegriffen (S.). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 1.3.5.7-Tetramethyl-anthracen (S., *M.* **33**, 42). Bei der Einw. der berechneten Menge Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure erhält man 4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetramethyl-anthrachinon; mit einem Überschuß von Kaliumnitrat bildet sich 2.4.6.8-Tetranitro-1.3.5.7-tetramethyl-anthrachinon (S., *M.* **33**, 43). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot (S.).

4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetramethyl-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)(CH_3)_2C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Behandeln von 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon mit 2 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluß auf dem Wasserbad (SEER, *M.* **33**, 43). — Graubraune Nädelchen (aus Eisessig). F: 296°. Schwer löslich in Eisessig.

2.4.6.8-Tetranitro-1.3.5.7-tetramethyl-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_{10}N_4 = (O_2N)_2(CH_3)_2C_6(CO)_2C_6(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon mit 3 Tln. Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluß bei 160° (SEER, *M.* **33**, 44). — Gelbe mikroskopische Blättchen (aus Eisessig). Sehr wenig löslich in Eisessig.

4. ***9.10-Dioxo-1.3.6.8-tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.3.6.8-Tetramethyl-anthrachinon*** $C_{18}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ *(S. 819)*. Das Präparat von FRIEDEL, CRAFTS (*A. ch.* [6] **11**, 268) wurde von SEER (*M.* **33**, 36) als unreines 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon (s. o.) erkannt. — *B.* Durch Oxydation von 1.3.6.8-Tetramethyl-anthracen mit CrO_3 in Eisessig (DEWAR, JONES, *Soc.* **85**, 218; vgl. SEER). — F: 228—230°.

5. ***9.10-Dioxo-1-methyl-7-isopropyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrenchinon, Retenchinon*** $C_{18}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 819)*. Zur Konstitution vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 374. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Pyridin erhält man 4'-[α-Oxy-isopropyl]-diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2') (Syst. No. 1187) und andere Produkte (B., *Am. Soc.* **32**, 377, 381). Retenchinon kondensiert sich in Gegenwart von wäßriger oder besser alkoh. Kalilauge mit Aceton zu Anhydroacetonretenchinon $C_{16}H_{16}\langle\begin{matrix}C:CH\cdot CO\\ C(OH)\cdot CH_2\end{matrix}$ (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 412). Analog verläuft die Kondensation mit den Homo-

[Formel: $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3$ —CO·CO— $C_6H_3\cdot CH_3$]

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 309.

logen des Acetons (H., K., *Ar.* **251**, 417—428); nur bei der Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot CO\\ C(OH)\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}$ aus Retenchinon und Methyläthylketon lassen sich geringe Mengen der Verbindung $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3\\ CO\end{smallmatrix}$ (S. 436) isolieren (H., K., *Ar.* **251**, 419). Bei der Kondensation von Retenchinon mit Phenylaceton in Gegenwart von alkoh. Kalilauge erhält man ausschließlich Phenylacetonretenchinon $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 785); bei Anwendung von wäßr. Kalilauge als Kondensationsmittel bilden sich daneben in überwiegender Menge 1-Methyl-7-isopropyl-9.10-bis-[α-acetyl-benzal]-9.10-dihydro-phenanthren (S. 460) und eine Verbindung $C_{45}H_{40}O_2$ (s. u.) (H., K., *Ar.* **251**, 429, 433). In wäßriger oder besser alkoh. Kalilauge oder in Alkohol in Gegenwart von Piperidin kondensiert sich Retenchinon mit Acetessigester zu Retoxylenacetessigester $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 1324), in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch, aus dem eine Verbindung $C_{46}H_{46}O_9$ oder $C_{26}H_{26}O_5$ (s. u.) und zwei Verbindungen der Formeln I (Syst. No. 1483) und II (Syst. No. 2621) isoliert wurden (H., K., *Ar.* **251**, 686). Durch längeres Aufbewahren von Retenchinon

I. H_2C——CO——$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C\cdot OH\\ CO\end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix}HO\cdot C\\ OC\end{smallmatrix}>C_{16}H_{16}$

II. $H_2C<^{CO}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C\\ CO\end{smallmatrix}$—O—$\begin{smallmatrix}C\\ OC\end{smallmatrix}>C_{16}H_{16}$

mit Benzoylessigester in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man 1-Methyl-7-isopropyl-9.10-bis-[benzoyl-carbäthoxy-methylen]-9.10-dihydro-phenanthren (Syst. No. 1367) (H., K., *Ar.* **251**, 436). Kondensiert sich mit Aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester in Gegenwart von alkoh. Kalilauge zu „Anhydroacetonretenchinon-dicarbonsäurediäthylester" $C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\\ C(OH)\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 1462) (H., K., *Ar.* **251**, 435). Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther Dioxy-dimethyl-dihydroreten; reagiert analog mit Phenyl-, p-Tolyl- und α-Naphthyl-magnesiumbromid sowie mit Benzylmagnesiumchlorid (H., GRIMM, *Ar.* **250**, 37). — $2C_{18}H_{16}O_2 + HClO_4$. Pleochroitische (hellgelb und braunrot) Prismen. Wird durch Wasser, Alkohol und Äther zerlegt (HOFMANN, METZLER, LECHER, *B.* **43**, 182).

Verbindung $C_{45}H_{40}O_2$. *B.* Aus Retenchinon und 3 Mol Phenylaceton in wäßr. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 430). — Tiefrote Krystalle (aus Alkohol). F: 214° bis 215°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in Äther und siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Methanol, fast unlöslich in Ligroin.

Verbindung $C_{46}H_{46}O_9$ oder $C_{26}H_{26}O_5$. *B.* Aus Retenchinon und Acetessigester in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 690). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 225—227°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Methanol, Petroläther und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Retenchinon-monoxim $C_{18}H_{17}O_2N = C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ CO\end{smallmatrix}$ *(S. 820).* F: 130—131° (korr.) (LUX, *M.* **31**, 942). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße Lösung in Eisessig + Essigsäureanhydrid erhält man 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-mononitril vom Schmelzpunkt 112—114° (L., *M.* **31**, 943; *B.* **43**, 690).

Retenchinon-monosemicarbazon $C_{19}H_{19}O_2N_3 = C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ CO\end{smallmatrix}$. Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 200° (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 98). Löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser.

Retenchinon-mono-guanylhydrazon $C_{19}H_{20}ON_4 = C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2\\ CO\end{smallmatrix}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von Retenchinon mit Aminoguanidinhydrochlorid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure; die freie Base erhält man durch Behandeln des Hydrochlorids mit verd. Ammoniak (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 99). — Rot. Unlöslich in Wasser. — Ist unbeständig; färbt sich beim Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 100° gelb. — $C_{19}H_{20}ON_4 + HCl$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 253°

bis 254° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff.

x.x.x-Tribrom-retenchinon $C_{18}H_{13}O_2Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}$. *B.* Aus Tetrabromreten durch Erhitzen mit Chromsäure oder mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 92). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol), + 1/2 Mol Aceton (aus Aceton). F: 180°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 245°.

Tribromretenchinon-monosemicarbazon $C_{19}H_{16}O_2N_3Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}{CO}$. Gelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 280—285° (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 98). Leicht löslich in heißem Pyridin, sehr wenig in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Tribromretenchinon-mono-guanylhydrazon $C_{19}H_{17}ON_4Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2}{CO}$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich beim Kochen einer Eisessig-Lösung von Tribromretenchinon mit einer konz. Lösung von Aminoguanidinhydrochlorid in verd. Salzsäure; durch Behandeln des Hydrochlorids mit verd. Ammoniak erhält man die freie Base (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 98). — Rote Kryställchen. F: ca. 285° (Zers.). Löslich in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{17}ON_4Br_3 + HCl$. Gelbe Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei 218—220°. Löslich in Methanol und Alkohol, sehr wenig löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

x.x.x-Tribrom-x-nitro-retenchinon $C_{18}H_{12}O_4NBr_3 = O_2N\cdot C_{16}H_{12}Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}$. *B.* Beim Eintragen von Tribromretenchinon in rauchende Salpetersäure bei 0—5° (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 99). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 255°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Alkohol und Äther.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_2$.

1. ***3.4(oder 4.5)-Diäthylmalonyl-acenaphthen, Diäthylacenaphthindandion*** $C_{19}H_{18}O_2$ (Formel I oder II). Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 60. — *B.* Durch Kondensation von Acenaphthen mit Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben viel Diäthyl-peri-acenaphthindandion (FR., FL., *A.* **373**, 323; **402**, 70). — Gelbliches Pulver (aus Methanol). — F: 109—111°. Ziemlich leicht löslich in Methanol. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge eine Diäthylacetyl-acenaphthencarbonsäure vom Schmelzpunkt 168—170° (Syst. No. 1299) (FR., FL., *A.* **402**, 74). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (FR., FL., *A.* **373**, 334).

I. $H_2C—CH_2$; $\cdot CO \cdot CO > C(C_2H_5)_2$ II. $H_2C—CH_2$; $\cdot CO$; $CO\cdot C(C_2H_5)_2$

2. ***5.6-Diäthylmalonyl-acenaphthen, Diäthyl-peri-acenaphthindandion*** $C_{19}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 58. — *B.* Durch Kondensation von Acenaphthen mit Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben Diäthylacenaphthindandion (FR., FL., *A.* **373**, 322; **402**, 70). — Gelbliche Spieße (aus Methanol). F: 156° (FR., FL., *A.* **402**, 71). Ziemlich schwer löslich in Äther und Methanol (FR., FL., *A.* **402**, 70). — Wird durch Chromsäure leicht oxydiert (FR., FL., *A.* **373**, 324). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) erhält man x-Nitro-diäthyl-peri-acenaphthindandion (FR., FL., *A.* **402**, 72). Liefert beim Kochen mit Kalilauge 6-Diäthylacetyl-acenaphthen-carbonsäure-(5) (FR., FL., *A.* **373**, 324; **402**, 58). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und fluoresciert gelbgrün (FR., FL., *A.* **373**, 334).

$H_2C\cdot$, $H_2C\cdot$; $\cdot CO \cdot CO > C(C_2H_5)_2$

x-Nitro-diäthyl-peri-acenaphthindandion $C_{19}H_{17}O_4N = C_{19}H_{17}O_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von Diäthyl-peri-acenaphthindandion mit Salpetersäure (D: 1,4) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 72). — Hellbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 137,5—138,5°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O_2$.

1. ***1-[α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2), 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2)*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CO\end{matrix}$ $>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 821).* *Darst.* Die Addition von Benzalacetophenon und Cyclopentanon verläuft besser bei Gegenwart von Piperidin anstatt Diäthylamin (STOBBE, GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 232). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol oder feuchtem Äther in CO_2-Atmosphäre 1.2-Dioxy-2.4-diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octan. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 140—150° erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ (s. u.). Liefert in warmem Alkohol beim Behandeln mit Chlorwasserstoff 2.4-Diphenyl-bicyclo-[1.2.3]-octen-(1)-on-(8). Gibt mit Benzaldehyd zwei stereoisomere 3-[α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-1-benzal-cyclopentanone-(2).

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$. Zur Konstitution vgl. STOBBE, GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 216. — *B.* Durch Erhitzen von 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140—150° (ST., G., *J. pr.* [2] **86**, 237). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113°. — Reagiert nicht mit Semicarbazid und addiert kein Brom.

2. ***9.10-Dioxo-1.2.4.5.7.8-hexamethyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-phenanthrenchinon*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix}(CH_3)_3C_6H\cdot CO\\ (CH_3)_3C_6H\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 203). — Citronengelbe Prismen (aus Eisessig). F: 223—224°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Eisessig. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 187° (rote Form) bezw. 143° (gelbe Form).

Monoxim $C_{20}H_{21}O_2N = C_{20}H_{20}O:N\cdot OH$. Gelbe Flocken (aus verd. Alkohol). F: 178° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 203). — Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Sodalösung. — Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoff in Eisessig + Essigsäureanhydrid entsteht eine isomere, gegen Alkalien beständige Verbindung $C_{20}H_{21}O_2N$, deren Calciumsalz sich leicht in Wasser löst.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{22}O_2$.

1. ***x.x-Dipropylmalonyl-diphenyl*** $C_{21}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(C_3H_7)_2$ oder $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\ C_6H_4-CO\end{matrix}>C(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Diphenyl und Dipropylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 234). — Nadeln (aus Benzol). F: 221,5°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb (FR., FL., *A.* **399**, 241).

2. ***Dipropylacenaphthindandion vom Schmelzpunkt 154—154,5°*** $C_{21}H_{22}O_2$ (Formel I, II oder III). *B.* Aus Acenaphthen und Dipropylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben dem bei 126° schmelzenden Isomeren (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 235). — Gelbe Nadeln (aus Methanol + Alkohol). F: 154°

I. [Strukturformel: H_2C-CH_2; Acenaphthenring $\cdot CO \cdot CO > C(C_3H_7)_2$] II. [Strukturformel: H_2C-CH_2; Acenaphthenring $\cdot CO$, $CO\cdot C(C_3H_7)_2$] III. [Strukturformel: $H_2C\cdot$, $H_2C\cdot$; Ring $\cdot CO \cdot CO > C(C_3H_7)_2$]

bis 154,5°. Leicht löslich in Benzol + Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Methanol, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit konz. Kalilauge erhält man eine Dipropylacetyl-acenaphthencarbonsäure vom Schmelzpunkt 166—167° (Syst. No. 1299). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert gelbgrün (FR., FL., *A.* **399**, 241).

3. ***Dipropylacenaphthindandion vom Schmelzpunkt 126°*** $C_{21}H_{22}O_2$ (Formel I, II oder III im vorhergehenden Artikel). *B.* Aus Acenaphthen und Dipropylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 235). — Gelbe Blättchen (aus Methanol + Alkohol). F: 126°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (FR., FL., *A.* **399**, 241).

9. 1-Methyl-4-[α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-4-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) $C_{22}H_{24}O_2$ =

$CH_3 \cdot HC\langle{}^{CH_2 \cdot CO}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) ***Bei 135—137° schmelzende, rechtsdrehende Form.*** Zur Konstitution vgl. STOBBE, *J. pr.* [2] **86**, 219. — *B.* Aus Benzalacetophenon und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge, Diäthylamin oder Piperidin, neben dem bei 149—151° schmelzenden Stereoisomeren (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 250, 255). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—137°. Ist in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff leichter löslich als das höherschmelzende Isomere. $[\alpha]_D^{20}$: +83,99° (in Chloroform). — Liefert mit Hydroxylamin in verd. Alkohol ein Monoxim, mit Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem absol. Alkohol rechtsdrehendes 7-Methyl-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.

Monoxim $C_{22}H_{25}O_2N = O:C_{22}H_{24}:N \cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-4-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) und Hydroxylamin in verd. Alkohol (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 256). — F: 204—205° (Zers.). $[\alpha]_D^{15,5}$: —86,80° (in Chloroform).

b) ***Bei 149—151° schmelzende, linksdrehende Form (S. 821).*** Zur Konstitution vgl. STOBBE, *J. pr.* [2] **86**, 219. — *B.* Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form durch Vereinigung von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Benzalacetophenon in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge, Diäthylamin oder Piperidin (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 250). — F: 149—151°. Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D^{20}$: —20,12° (in Chloroform). — Zersetzt sich bei 230° teilweise unter Bildung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3). Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig erhält man Benzoesäure. Liefert mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor bei 140—150° eine Verbindung $C_{22}H_{24}O$ (s. u.). Verharzt beim Behandeln mit Brom oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge. Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid rechtsdrehendes 7-Methyl-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin. Vereinigt sich mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung zu 1-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-4-[α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanon-(3). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Rot umschlägt.

Verbindung $C_{22}H_{24}O$. *B.* Aus dem bei 149—151° schmelzenden 1-Methyl-4-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor auf 140—150° (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 253). — Krystalle (aus Petroläther). F: 130—132°. Reagiert nicht mit Semicarbazid und m-Nitro-benzoylchlorid.

Monoxim $C_{22}H_{25}O_2N = O:C_{22}H_{24}:N \cdot OH$ *(S. 821).* F: 215—216° (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 253). $[\alpha]_D^{18}$: +34,22° (in Chloroform).

Monosemicarbazon $C_{23}H_{27}O_2N_3 = O:C_{22}H_{24}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 202—204° (Zers.) (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 252). $[\alpha]_D$: +84,10° (in Chloroform).

Oxim-semicarbazon $C_{23}H_{28}O_2N_4 = HO \cdot N:C_{22}H_{24}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen der alkoh. Lösung des Monoxims mit Semicarbazid (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). $[\alpha]_D$: +49,65°.

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Dioxo-dihydrofluoranthen, Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$ (Formel I) *(S. 822).* Hat die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2$ und die in Formel II angegebene Konstitution (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 146).

I. CO——CO / CH (Ringformel)

II. $C_6H_4\langle{}^{C}_{C}\rangle$ $\langle{}^{CH \cdot CO}_{C{=\!=}C}$ $\rangle CO$ / $\langle{}_{CH \cdot CH}\rangle CH$ (Ringformel)

2. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-a.δ-diphenyl-β-butin, Dibenzoylacetylen*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C:C \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation der höherschmelzenden und der niedrigerschmelzenden Form des a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (DUPONT, *C. r.* **158**, 1350; *Bl.* [4] **15**, 606). — Gelbliche, monokline Tafeln (aus Benzol). F: 112°. Sehr wenig löslich in Äther, Ligroin und kaltem Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz zu Diphenacyl reduziert. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die später in Grün, beim Erhitzen in Rotbraun übergeht.

2. ***1.3-Dioxo-2-benzal-hydrinden, 2-Benzal-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot C_6H_5$.

1.3-Dioxo-2-[4-nitro-benzal]-hydrinden, 2-[4-Nitro-benzal]-indandion-(1.3) $C_{16}H_9O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Indandion-(1.3) in siedendem Alkohol oder beim Zusammenschmelzen (KAUFFMANN, *B.* **50**, 528). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 229°.

3. ***2-[2-Formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3)*** $C_{16}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Aufkochen von α.α'-Dioxy-2.2'-diformyl-dibenzyl in Eisessig mit konz. Schwefelsäure (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 21). Entsteht in sehr geringer Menge bei der Darstellung von o-Phthalaldehyd durch Kochen von ω.ω.ω'.ω'-Tetrabrom-o-xylol mit Kaliumoxalat in verd. Alkohol (TH., W.; vgl. TH., GÜNTHER, *A.* **347**, 107). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 141°; löslich in etwa 25 Tln. siedendem Alkohol (TH., W.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und sodaalkalische Permanganat-Lösung (TH., W.). Gibt mit Brom in CS_2 eine oberhalb 240° schmelzende Verbindung (TH., W.).

4. ***Diphensuccindandion, Diphensuccindon*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}>C_6H_4$ (*S. 823*). Die Lösung in Natronlauge ist orangefarben (BRAND, *B.* **45**, 3071). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol Dioxy-diphenyl-diphensuccindan (Ergw. Bd. VI, S. 528); analog verläuft die Reaktion mit p-Tolyl-magnesiumbromid.

5. ***1.6-Dioxo-1.2.6.7-tetrahydro-pyren*** bezw. ***1.6-Dioxy-pyren***[1]) $C_{16}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Ein Produkt, das zum größten Teil aus Dioxypyren besteht, erhält man bei Einw. von $AlCl_3$ auf Diphenyl-diessigsäure-(2.2')-dichlorid in Nitrobenzol unter Kühlung (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 220). Eine sehr geringe Menge Dioxypyren entsteht beim Erhitzen von Diphenyl-diessigsäure-(2.2') mit Zinkchlorid auf 160° (W.). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbe Flocken (aus alkal. Lösung mit Säuren gefällt). Färbt sich oberhalb 100° allmählich dunkel, sintert bei ca. 175° und beginnt bei ca. 240° unter Schwarzfärbung zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Benzol, Xylol und Chloroform, unlöslich in Wasser; die Lösungen sind in dünner Schicht gelb, in dicker Schicht rot und fluorescieren grün; die Lösung in verd. Natronlauge ist in dünner Schicht gelb, in dicker Schicht rot und fluoresciert blau. — Gibt bei der Zinkstaubdestillation oder bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,61) und rotem Phosphor bei 200° Pyren.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***1.3-Dioxo-2-styryl-hydrinden, 2-Styryl-indandion-(1.3)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt 3-Oxo-1-cinnamal-isocumaran mit Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (BORSCHE, HEIMBÜRGER, *B.* **48**, 971). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°.

2. ***Indan-indandion-(1.3)-spiran-(2.2'), 1.3-Dioxo-2-o-xylylen-hydrinden, 2-o-Xylylen-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrinden*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$ (*S. 824*). Die Verbindung von FECHT (*B.* **40**, 3890) wird von RADULESCU (*Bl.* [4] **37**, 916) als $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}\geqq\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}>C_6H_4$ aufgefaßt. — Goldgelbe Prismen (aus Benzol). F: 149° (unkorr.) (R., *C.* **1912** II, 1364). — Gibt mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 110° das Monoimid (S. 434). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die gelbe Lösung in Alkohol gibt mit Alkalien keine Färbung.

[1]) Bezifferung von Pyren s. S. 305.

Polymeres α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrinden $(C_{17}H_{12}O_2)_x$ *(S. 824)*. Ist von RADULESCU, IONESCU (*C.* **1924** I, 2249) als Verbindung der Konstitution nebenstehender Formel (Syst. No. 709) erkannt worden.

$$C{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4 \quad \overset{\|}{} \quad C_6H_4{<}^{C}_{CO}{>}C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_4$$

Monoimid, 1-Oxo-3-imino-2-o-xylylen-hydrinden $C_{17}H_{13}ON$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{C(:NH)}{>}C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_4$. Die von RADULESCU (*C.* **1912** II, 1365) so formulierte Verbindung wird von R. (*Bl.* [4] **37**, 916) als $C_6H_4{<}^{CO}_{C}{\geq}C{-}{-}CH_2{<}_{NH\cdot CH_2}{>}C_6H_4$ aufgefaßt. — *B.* Man erhitzt 1.3-Dioxo-2-o-xylylen-hydrinden mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 110° (R., *C.* **1912** II, 1365). — Ziegelrote, krystalline Flocken. Löslich in Alkohol, Aceton und Äther mit gelber Farbe, unlöslich in Wasser. Die rotgelbe Lösung in Säuren entfärbt sich beim Kochen.

3. ***Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2')*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}C{<}^{CH_2}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Man läßt 1,5 Mol PCl_5 auf Dibenzylmalonsäure in Äther bei Zimmertemperatur einwirken und erhitzt das Reaktionsgemisch im Vakuum auf 130—160° (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2203; L., W., *B.* **46**, 2427). Durch Erhitzen von Dibenzylmalonylchlorid unter vermindertem Druck auf 250—270° oder besser durch Destillation unter 12 mm Druck bei Gegenwart von 2% $AlCl_3$ (L., RADULESCU, *B.* **45**, 195, 196) oder durch Erwärmen mit ca. 1% $FeCl_3$ auf 90°; Ausbeute ca. 50% der Theorie (L., W., *B.* **46**, 2428). Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') entsteht beim Erhitzen von 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) unter vermindertem Druck auf 170° (L., R., *B.* **45**, 192; L., W., *B.* **46**, 2424), durch Erhitzen des Chlorids dieser Säure auf 60—100° (L., W., *B.* **46**, 2433) oder aus ihrem Nitril durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° (L., W., *B.* **46**, 2432). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Amylalkohol). F: 174°; Kp_{12}: 255—257° (korr.); ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in warmem Äther und Petroläther, sehr wenig in siedendem Ligroin (L., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure in siedendem Toluol eine Verbindung $C_{17}H_{12}O$ (s. u.), Bis-hydrinden-spiran-(2.2') (?) (Ergw. Bd. V, S. 338) und einen Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{12}$ (Ergw. Bd. V, S. 344) (L., LOCK, *B.* **48**, 1440). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor im Rohr auf 125—130° erhält man 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrinden, einen Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$ (Ergw. Bd. V, S. 338), einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ oder $C_{17}H_{14}$ (?; s. u.) und den oben erwähnten Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{12}$ (L., L.). Einw. von Brom in Chloroform: L., W., *B.* **46**, 2428. Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1) (L., R., *B.* **45**, 197). Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') liefert mit alkoh. Ammoniak bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 105—130° das Nitril des 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) und eine geringere Menge des entsprechenden Amids (L., R., *B.* **45**, 199; L., W., *B.* **46**, 2424). Gibt mit Hydroxylamin das Monoxim (S. 435), die Verbindung $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (s. u.) und 2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)-oxim (L., R., *B.* **45**, 197; L., W., *B.* **46**, 2429). Bei der Destillation von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit $AlCl_3$ oder Natriumacetat erhält man eine geringe Menge der Verbindung $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}C{<}^{CO\cdot C_6H_4}_{C{=\!=}}\ {}^{C_6H_4\cdot CH_2}_{C}{>}C{<}^{CH_2}_{CO}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 713) (L., R., *B.* **45**, 201). Gibt mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol Bis-[1-oxy-1-benzyl-hydrinden]-spiran-(2.2'), 1-Oxy-1'-oxo-1-benzyl-bis-hydrinden-spiran-(2.2') und die Verbindung $C_6H_4{<}^{CH_2}_{C(CH_2\cdot C_6H_5)-O-C(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}C{<}^{CH_2}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2377); ähnlich verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (L., L., *B.* **48**, 1433, 1437). — Das **Bis-phenylhydrazon** schmilzt bei 200—201° (L., R., *B.* **45**, 196).

Verbindung $C_{17}H_{12}O$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit Zinkamalgam, Salzsäure und Toluol (LEUCHS, LOCK, *B.* **48**, 1440). — Nadeln (aus Chloroform). Sintert bei 175° unter Braunfärbung, schmilzt bei 197° bis 201°; schmilzt im Vakuum bei 210—211°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, heißem Benzol und Eisessig, schwer in warmem Chloroform, sehr wenig in Petroläther.

Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ oder $C_{17}H_{14}$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 125—130° (LEUCHS, LOCK, *B.* **48**, 1441). — Blättchen (aus Aceton). F: 144°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Petroläther, schwer in Äther, Alkohol, Eisessig und Essigester.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_4N_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit 8 Mol salzsaurem Hydroxylamin, 4 Mol Kaliumhydroxyd

und 8 Mol Natriumacetat in verd. Alkohol (LEUCHS, WUTKE, *B.* 46, 2429; vgl. a. L., RADULESCU, *B.* 45, 197). — Nadeln. F: 175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton und Essigester, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und heißem Benzol; leicht löslich in 5 n-Salzsäure und Kalilauge. — Gibt mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung eine violette Färbung.

Monoxim $C_{17}H_{13}O_2N = C_{17}H_{12}O:N\cdot OH$. *B.* Man kocht Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit 8 Mol salzsaurem Hydroxylamin, 4 Mol Kaliumhydroxyd und 8 Mol Natriumacetat in verd. Alkohol und krystallisiert das erhaltene Produkt aus Äther und Benzol um (LEUCHS, RADULESCU, *B.* 45, 197; L., WUTKE, *B.* 46, 2428). — Blättchen (aus Benzol). F: 215°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Essigester und Äther, schwer in heißem Benzol, sehr wenig in heißem Ligroin und siedendem Wasser; unlöslich in verd. Laugen und Säuren. — Bei Einw. von PCl_5 in Äther entsteht die Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (s. u.) (L., W.). — Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (L., R.).

Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, RAUCH, *B.* 48, 1534. — *B.* Aus dem Monoxim durch Einw. von PCl_5 in Äther bei Zimmertemperatur (L., WUTKE, *B.* 46, 2429). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 255° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in heißem Alkohol und Äther. — Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion.

Acetat des Monoxims $C_{19}H_{15}O_3N = C_{17}H_{12}O:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Oxim mit Acetylchlorid auf 95° (LEUCHS, RAUCH, *B.* 48, 1537). — Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 180° gelb, dann braun; schmilzt ungefähr bei 200—205°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-a.δ-di-p-tolyl-β-butin, Di-p-toluyl-acetylen*** $C_{18}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\vdots C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert ein Gemisch aus der höherschmelzenden und der niedrigerschmelzenden Form des *a.δ*-Dioxy-*a.δ*-di-p-tolyl-*β*-butins in essigsaurer Lösung mit Chromsäure (DUPONT, *C. r.* 158, 1351; *Bl.* [4] 15, 607). — Prismen (aus Alkohol). F: 92—93°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen farblos, dann grünbraun.

2. ***9.10-Diacetyl-phenanthren*** $C_{18}H_{14}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \qquad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Phenanthren, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in siedendem CS_2 (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] 84, 389). — Weiße, grünlich fluorescierende Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 178°. — Liefert bei der Oxydation mit 4—5 Gew.-Tln. Chromsäure in Eisessig das Anhydrid der Phenanthren-dioxalylsäure-(9.10); bei Anwendung der doppelten Menge Chromsäure entsteht Phenanthrenchinon. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 189°; das Bisphenylhydrazon schmilzt bei 238°.

Dioxim $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{14}H_8[C(CH_3):N\cdot OH]_2$. Blättchen (aus Alkohol und Benzol). F: 258—260° (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] 84, 390).

3. ***a-Dimethylmalonyl-fluoren, „a-Fluorendimethylindandion"*** $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4\!\!<\!\!\underset{CH_2}{}\!\!>\!\!C_6H_2\!<\!\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben *β*-Dimethylmalonyl-fluoren aus Fluoren, Dimethylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 48). — Nadeln (aus Benzol). F: 220—221°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Einw. von siedender rauchender Salpetersäure: FR., FL. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig *a*-Dimethylmalonyl-fluorenon (Syst. No. 703). Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure entsteht *a*-Fluorendimethylhydrinden (Ergw. Bd. V, S. 339). — Die Lösung in alkoh. Natriumäthylat-Lösung wird beim Erwärmen rot, beim Kochen blau und durch nachfolgende Einw. von Luftsauerstoff wieder rot.

4. ***β-Dimethylmalonyl-fluoren, „β-Fluorendimethylindandion"*** $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4\!\!<\!\!\underset{CH_2}{}\!\!>\!\!C_6H_2\!<\!\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben *a*-Dimethylmalonyl-fluoren aus Fluoren, Dimethylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und Ligroin, sehr wenig in Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig *β*-Dimethylmalonyl-fluorenon (Syst. No. 703). Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure entsteht *β*-Fluorendimethylhydrinden (Ergw. Bd. V, S. 339).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. ***γ.ε-Dioxo-α.η-diphenyl-α.ζ-heptadien, Dicinnamoylmethan*** $C_{19}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dicinnamoyl-aceton mit 50%iger Essigsäure (LAMPE, MILOBĘDZKA, *B.* **46**, 2239). — Bronzegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. — Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol entsteht 3.5-Distyryl-isoxazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt.

2. ***Bis-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-methan*** $C_{19}H_{16}O_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot HC<^{CO}_{CH_2}>C_6H_4$.

Bis-[2-brom-1-oxo-hydrindyl-(2)]-brommethan $C_{19}H_{13}O_2Br_3$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CBr\cdot CHBr\cdot BrC<^{CO}_{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf [1-Oxo-hydrindyl-(2)]-[1-oxo-hydrindyliden-(2)]-methan (S. 439) (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 555). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 156° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in Petroläther und Alkohol. — Liefert bei Einw. von warmer alkoh. Kalilauge ein bromfreies Produkt.

6. 10 (oder 9)-Oxo-1-methyl-7-isopropyl-9 (oder 10)-[β-oxo-butyliden]-9.10-dihydro-phenanthren $C_{22}H_{22}O_2$ =

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO \\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\cdot C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\cdot CO \end{matrix}$$

. *B.* In sehr geringer Menge aus Retenchinon und Methyläthylketon in alkoh. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 419). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 196—197°. — Entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lösung sofort in der Kälte.

7. γ-Oxo-ε-[2-oxo-4-methyl-cyclohexyl]-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-α-phenyl-β-cinnamoyl-äthan $C_{24}H_{26}O_2$ =

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC<^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. Wahrscheinlich optisch aktiv. — *B.* Aus Dibenzalaceton und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Gegenwart von Diäthylamin bei Zimmertemperatur (STOBBE, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **86**, 272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149—150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Ligroin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_8O_2$.

1. ***Dioxo-dihydro-pyren, Pyrenchinon*** $C_{16}H_8O_2$, Formel I *(S. 824)*. — Dem

I. $HC<^{CO\cdot C_6H_2\cdot CO}_{CH\cdot C_6H_2\cdot CH}>CH$ II. $HC<^{CO\cdot C_6H_2\cdot CH}_{CH\cdot C_6H_2\cdot CO}>CH$

Pyrenchinon kommt vielleicht die Formel II zu (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 125).

2. ***3.4-Benzo-acenaphthenchinon, 1.9-Oxalyl-anthracen, Aceanthrenchinon*** $C_{16}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthracen, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 unter Kühlung (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 209). — Rote Prismen (aus Benzol). F: 270°; sublimiert sehr leicht; sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und Alkohol (L., Zs.). — Wird durch Chromsäure in siedendem Eisessig zu Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) und Anthrachinon-carbonsäure-(1) oxydiert (L., Zs., *B.* **44**, 209, 852; BASF, D.R.P. 280092; *C.* **1914** II, 1292; *Frdl.* **12**, 485); bei der Oxydation mit Braunstein oder Kaliumpermanganat in alkal. Suspension bezw. Lösung entsteht Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) (BASF). Verhalten bei der Zinkstaub-Destillation:

CO—CO (Strukturformel)

L., Zs., *B.* **44**, 209, 852. Gibt beim Kochen mit 10%/oiger Kalilauge 10-Oxo-1.9-oxalyl-9.10-dihydro-anthracen (bezw. eine desmotrope Form), Anthracen-aldehyd-(9 oder 10)-carbonsäure-(10 oder 9), Anthrachinon-carbonsäure-(1) und Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) (bezw. ihr Anhydrid) (L., KARDOS, *B.* **47**, 1204). Aceanthrenchinon liefert beim Kochen mit $POCl_3$ und PCl_5 Dichloraceanthrenon (S. 283) (L., Zs., *B.* **44**, 853). Gibt mit 3-Äthoxy-6-amino-diphenylamin in Eisessig und rauchender Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3521) (L., Zs., *B.* **44**, 854). — Überführung in Küpenfarbstoffe: KALLE & Co., D.R.P. 250157; *C.* **1912** II, 1170; *Frdl.* **10**, 546; vgl. a. L., Zs., *B.* **44**, 853, 854. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (L., Zs., *B.* **44**, 209). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 203° (L., K., *B.* **47**, 1206 Anm. 1).

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \cdot N(C_6H_5)(Cl):C \\ \cdot N = C \end{smallmatrix} > C_{14}H_8$

Monoxim $C_{16}H_9O_2N = C_{14}H_8 < \begin{smallmatrix} C:N \cdot OH \\ CO \end{smallmatrix}$. Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 251° (Zers.) (KARDOS, *B.* **46**, 2086; D.R.P. 280839; *C.* **1915** I, 76; *Frdl.* **12**, 486). — Beim Erhitzen mit Eisessig, Acetanhydrid und Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° erhält man Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid, Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-monoamid (?) und Anthracen-dicarbonsäure-(1.9); beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht lediglich Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid (K., *B.* **46**, 2087, 2089; D.R.P. 282711; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 486). — Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot. — Verwendung als Farbstoff und Überführung in Farbstoffe: K., *B.* **46**, 2086; D.R.P. 275220, 280839, 284210; *C.* **1914** II, 99; **1915** I, 76, 1350; *Frdl.* **12**, 486, 489, 490; *Schultz Tab.*, 7. Aufl., No. 1287; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 253762; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 312.

4 (oder 5 oder 8)-Chlor-1.9-oxalyl-anthracen, „α-Chlor-aceanthrenchinon", $C_{16}H_7O_2Cl = C_{14}H_7Cl < \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Chlor-anthracen, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1216). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 251° (Zers.).

2 (oder 3 oder 6 oder 7)-Chlor-1.9-oxalyl-anthracen, „β-Chlor-aceanthrenchinon" $C_{16}H_7O_2Cl = C_{14}H_7Cl < \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Chlor-anthracen, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1215). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 294—295°. Schwer löslich in Ligroin und Eisessig, leicht in Alkohol.

4.5-Dichlor-1.9-oxalyl-anthracen, Dichlor-aceanthrenchinon $C_{16}H_6O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8-Dichlor-anthracen, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 bei Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1216). — Hellbraune Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 268—270°. Schwer löslich in Alkohol.

CO—CO; Cl, Cl

4.8-Dichlor-1.9-oxalyl-anthracen, Dichlor-aceanthrenchinon $C_{16}H_6O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthracen, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 bei Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1217). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 275°. Fast unlöslich in Benzol. — In $NaHSO_3$-Lösung mit hellgelber Farbe löslich.

Cl CO—CO; Cl

3. ***Dioxo-dihydro-fluoranthen, Fluoranthenchinon*** $C_{16}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Formel kommt dem Fluoranthenchinon *(Hptw. Bd. VII, S. 822)* zu (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 146).

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} —C < CH \cdot CO > CO \\ \;\;\; C == C \\ —C < CH \cdot CH > CH \end{smallmatrix}$

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_2$.

1. ***1.9-Malonyl-anthracen, „Anthracen-indandion"*** $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthracen, Malonylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2 (KARDOS, *B.* **46**, 2090; D.R.P. 275248; *C.* **1914** II, 278, *Frdl.* **12**, 488). — Rotes Pulver (aus Essigsäure). Wird bei 250° schwarz, schmilzt bei etwa 280° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Anthrachinon-carbonsäure-(1). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf 130° entsteht 1.9-Benzalmalonyl-anthracen (S. 452). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot und zeigt starke Fluorescenz. — Natriumsalz. Rote Blättchen.

CH_2; CO CO

2. ***2 (oder 3 oder 6 oder 7)-Methyl-1.9-oxalyl-anthracen, „β-Methyl-aceanthrenchinon"*** $C_{17}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_7 <\!\!\binom{CO}{CO}$. *B.* Aus 2-Methyl-anthracen, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1214). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 251°. Ziemlich schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2$.

1. ***Methyl-malonyl-anthracen*** $C_{18}H_{12}O_2 = H_2C<\!\!\binom{CO}{CO}\!\!>C_{14}H_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-anthracen und Malonylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Trichlorbenzol (KARDOS, D.R.P. 275248; *C.* **1914** II, 278; *Frdl.* **12**, 488). — Rotbraunes Pulver. — Die Lösung in Schwefelsäure ist bordeauxrot.

2. ***Truxon, α-Truxon*** $C_{18}H_{12}O_2 = C_6H_4<\!\!\binom{CO \cdot CH \cdot CH}{CH \cdot CH \cdot CO}\!\!>C_6H_4$ *(vgl. Hptw. Bd. IX, S. 953).* Zur Konstitution und Konfiguration vgl. STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1260[1]. — *B.* Über den Mechanismus der Bildung aus α-Truxillsäure durch rauchende Schwefelsäure vgl. STOBBE, *B.* **52**, 1025; vgl. dazu STOBBE, ZSCHOCH, *B.* **60**, 459 Anm. 20. Aus α-Truxillsäurechlorid und Aluminiumchlorid in CS_2; Ausbeute 40—45% (St., F.).

Dioxim $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{18}H_{12}(:N \cdot OH)_2$. *B.* Aus Truxon und salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig bei 100° (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1260, 1264; vgl. a. LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **23**, 320). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in alkoh. Natronlauge.

Dimethyläther des Dioxims $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_{18}H_{12}(:N \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Truxondioxim und Dimethylsulfat in alkoholisch-alkalischer Lösung (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Diacetat des Dioxims $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_{18}H_{12}(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Diese Formel kommt der im *Hptw. (Bd. IX, S. 954)* als Truxonoximacetat beschriebenen Verbindung von LIEBERMANN, BERGAMI (*B.* **23**, 321) zu (vgl. STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1260).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***1.2-Dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5)*** $C_{19}H_{14}O_2 = H_2C<\!\!\binom{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_5}$.

4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) $C_{19}H_{13}O_4N = O_2N \cdot HC<\!\!\binom{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Diphenacyl und dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 71). — Gelbe Prismen (aus Essigester oder Aceton). F: 237—238° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform (H., TH.). — Bei Oxydation mit siedender verdünnter Salpetersäure (D: 1,22) erhält man CO_2, Oxalsäure, Benzoesäure und Nitrobenzoesäure (H., TH.). Die Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad liefert CO_2, Oxalsäure und Benzoesäure; quantitativer Verlauf der Oxydation mit $KMnO_4$: H., TH. Bei Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol auf 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) in Benzol erhält man die Verbindung $O_2N \cdot C<\!\!\binom{CH \cdot C:C(C_6H_5) \cdot NH}{CH:C \cdot C(C_6H_5):N}$ (Syst. No. 3491); analog verläuft die Reaktion mit Phenylhydrazin (H., *Am. Soc.* **38**, 2544.) — $NaC_{19}H_{12}O_4N$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (H., TH.). — $AgC_{19}H_{12}O_4N$. Gelbe Krystallmasse. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig (H., TH.). — $Ba(C_{19}H_{12}O_4N)_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (H., TH.).

Monoxim $C_{19}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_5H_3(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156° (Zers.) (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 72). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, Alkohol und CS_2, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-1-benzoyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopentadien-(2.5) $C_{19}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_5H_3(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Natrium-nitromalondialdehyd und 4-Brom-diphenacyl in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40° (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 268). — Gelbe

---

[1]) Das Molekulargewicht des Truxons wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von STOBBE, ZSCHOCH (*B.* **60**, 461, 470) und von CARLSOHN (*B.* **60**, 476) entsprechend obiger Formel direkt ermittelt.

Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 240—241°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton, CCl_4 und Essigester, löslich in Chloroform und Benzol.

4-Nitro-1.2-bis-[4-brom-benzoyl]-cyclopentadien-(2.5) $C_{19}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_5H_3(CO \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Natrium-nitromalondialdehyd und 4.4'-Dibrom-diphenacyl in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40° (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 272). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 230—232°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und Essigester.

2. ***[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-[1-oxo-hydrindyliden-(2)]-methan, 2-[1-Oxo-hydrindyl-(2)-methylen]-hydrindon-(1)*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C{:}CH \cdot HC{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C_6H_4$. *B.* Man erhitzt 2-Oxymethylen-hydrindon-(1) auf 120—130° (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2549). — Tiefrote Nadeln (aus Xylol). Erweicht bei 217°, schmilzt bei 232° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig; löslich in 1 Mol Kalilauge mit tiefroter Farbe. — Liefert mit Brom in Eisessig Bis-[2-brom-1-oxo-hydrindyl-(2)]-brommethan (S. **436**) (R., L., *Soc.* **103**, 555).

3. ***1.2 (oder 2.3)-Dimethylmalonyl-anthracen, „Anthracen-dimethylindandion“*** $C_{19}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Anthracen, Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 226). — Braunrote Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 148,5—149,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und CS_2, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol, Äther und Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig 1.2(oder 2.3)-Dimethylmalonyl-anthrachinon. Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht eine Isobutyryl-anthracen-carbonsäure (Syst. No. 1301). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot (FR., FL., *A.* **399**, 239).

CO—$C(CH_3)_2$ / CO (am Anthracenkern) oder (Anthracenkern)$<{}^{CO}_{CO}>C(CH_3)_2$

4. ***Dimethylmalonyl-phenanthren, „Phenanthren-dimethylindandion“*** $C_{19}H_{14}O_2 = {}^{HC}_{HC}{\gg}C_{12}H_6{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenanthren, Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 228). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Eisessig und Benzol, schwer in CS_2 und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig entsteht Dimethylmalonyl-phenanthrenchinon. Einw. von siedender 50%iger Kalilauge: FR., FL. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (FR., FL., *A.* **399**, 239).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***1.2-Di-p-toluyl-cyclopentadien-(2.5)*** $C_{21}H_{18}O_2 = H_2C{<}{}^{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$.

4-Nitro-1.2-di-p-toluyl-cyclopentadien-(2.5) $C_{21}H_{17}O_4N = O_2N \cdot HC{<}{}^{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{CH:C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$. *B.* Aus Natrium-nitromalondialdehyd und 4.4'-Dimethyl-diphenacyl in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40° (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 265). — Gelbe Prismen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 243—244°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und Essigester. — $AgC_{21}H_{16}O_4N$. Gelb. Zersetzt sich bei 200° explosionsartig. Schwer löslich in Wasser.

Monoxim $C_{21}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot C_5H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 150—151° (HALE, THORP, *Am. Soc.* **34**, 266). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

2. ***1.2 (oder 2.3)-Diäthylmalonyl-anthracen, „Anthracen-diäthylindandion“*** $C_{21}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Anthracen, Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 325). — Gelbrote, methanolhaltige Tafeln (aus Methanol), braune, alkoholhaltige Prismen

CO—$C(C_2H_5)_2$ / CO (am Anthracenkern) oder (Anthracenkern)$<{}^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$

(aus Methanol + Alkohol). Verwittert im Exsiccator zu einem gelben Pulver. Schmilzt methanolhaltig bei ca. 80°, alkoholfrei bei 104—105°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig 1.2(oder 2.3)-Diäthylmalonyl-anthrachinon. Beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht eine Diäthylacetyl-anthracen-carbonsäure (Syst. No. 1301) (Fr., Fl., *A.* **373**, 326; vgl. Fr., Fl., *A.* **399**, 188 Anm. 1). — Die violette Färbung der Lösung in konz. Schwefelsäure ist unbeständig (Fr., Fl., *A.* **373**, 334).

3. ***Diäthylmalonyl-phenanthren, „Phenanthren-diäthylindandion"*** $C_{21}H_{18}O_2 = \begin{matrix}HC\\ \parallel\\ HC\end{matrix}{>}C_{12}H_6{<}\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenanthren, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (Freund, Fleischer, *A.* **373**, 327). — Citronengelbe oder bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137—139°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in warmem Eisessig Diäthylmalonyl-phenanthrenchinon. Beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt ca. 155° (hellgelbe Nadeln aus verd. Alkohol; sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (Fr., Fl., *A.* **373**, 334).

6. 2-Phenyl-4-styryl-1-acetyl-cyclohexen-(4)-on-(6) $C_{22}H_{20}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\ CH\text{———}CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Dibenzalaceton mit Acetylaceton, Alkohol und etwas Piperidin 3 Tage auf dem Wasserbad (Borsche, *A.* **375**, 169). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Chloroform-Alkohol) oder Prismen (aus Äther). F: 157° bis 158°. — Die Lösung in Schwefelsäure ist orangerot. Die Lösung in Alkohol oder Äther gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung.

7. 1-Methyl-7-isopropyl-x.x-diäthylmalonyl-phenanthren, Diäthylmalonyl-reten, „Reten-diäthylindandion" $C_{25}H_{26}O_2$ = $\begin{matrix}HC\\ \parallel\\ HC\end{matrix}{>}C_{12}H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2]{<}\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Reten, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (Freund, Fleischer, *A.* **373**, 329). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Chloroform). F: 134—135°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in siedendem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in warmem Eisessig Diäthylmalonyl-retenchinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (Fr., Fl., *A.* **373**, 334).

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_2$.

1. ***9.10-Dioxo-9.10-dihydro-naphthacen, Naphthacenchinon, 2.3-Benzo-anthrachinon*** $C_{18}H_{10}O_2$ = $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4$. Stellungsbezeichnung in den von Naphthacenchinon abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

6-Chlor-naphthacenchinon $C_{18}H_9O_2Cl = O:C_{18}H_9Cl:O$. Zur Konstitution vgl. Heller, *B.* **46**, 1499, 1504; vgl. dagegen Scholl, *M.* **33**, 511 Anm. 2; Scholl, Seer, Zinke, *M.* **41**, 592 Anm. — *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-[6(oder 7)-Chlor-naphthoyl-(2)]-benzoesäure bei 60—70° (H., *B.* **45**, 672). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 233—234°; ziemlich schwer löslich in Benzol und Eisessig (H., *B.* **45**, 673). — Oxydation mit $KMnO_4$ in heißer Schwefelsäure oder mit verd. Salpetersäure (D: 1,15) bei 190—195°: H., *B.* **46**, 1504; vgl. Sch., S., Z., *M.* **41**, 592 Anm. Gibt mit rauchender Schwefelsäure (18% SO_3) auf dem Wasserbad eine 6-Chlor-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x) (H., *B.* **45**, 673). — Färbt Baumwolle aus tiefroter Küpe gelb (H., *B.* **45**, 673).

2. ***Dioxo-dihydro-naphthanthracen, Naphthanthrachinon, 1.2-Benzo-anthrachinon, Siriusgelb G*** $C_{18}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (S. 826). *B.* Man erhitzt 2-α-Naphthoyl-benzoesäure mit $AlCl_3$ auf 130° (Scholl, Seer, *A.* **394**, 119). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler wäßriger Lösung erhält man

in geringer Menge Diphthalylsäure (Syst. No. 1360) (GRAEBE, *A.* **340**, 258) und Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) (SCH., SCHWINGER, *B.* **44**, 2996), in siedendem Aceton oder in siedender verdünnter Kalilauge Spuren von Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) (SCH., SCHW., *B.* **44**, 2995). Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in heißer schwefelsaurer Lösung erhält man 75%, mit verd. Salpetersäure (D: 1,15) bei 190—195° 22% der Theorie an Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2); beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure in Eisessig oder beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig entsteht Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) in guter Ausbeute (SCH., SCHW.; SCH., D.R.P. 241624; *C.* **1912** I, 175; *Frdl.* **10**, 599). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig und Acetanhydrid unter Zusatz von etwas Harnstoff bei anfänglicher Kühlung auf 0° erhält man 3'-Nitro-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] (s. u.) und 6'-Nitro-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] (s. u.) (SCH., *B.* **44**, 2374). — Verwendung als Körperfarbstoff: BASF, D.R.P. 229401; *C.* **1911** I, 278; *Frdl.* **10**, 772; vgl. a. *Schultz Tab.*, 7. Aufl., No. 1289. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid entsteht ein grauer Küpenfarbstoff (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 241631; *C.* **1912** I, 179; *Frdl.* **10**, 689).

3-Chlor-1.2-benzo-anthrachinon $C_{18}H_9O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Chlor-naphthoyl-(1)]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° (HELLER, *B.* **45**, 671). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180,5—181,5°. Löslich in Benzol, Alkohol und Aceton. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe gelb an.

3'-Nitro-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{18}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 6'-Nitro-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] aus Naphthanthrachinon durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig und Acetanhydrid unter Zusatz von etwas Harnstoff bei anfänglicher Kühlung auf 0° (SCHOLL, *B.* **44**, 2375). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 250—251°. Unlöslich in siedendem Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol. — Beim Erhitzen mit Natriumsulfid-Lösung oder mit Phenylhydrazin entsteht 3'-Amino-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon]. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

6'-Nitro-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{18}H_9O_4N$, Formel I. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Benzol). F: 277—278° (SCHOLL, *B.* **44**, 2375). In der Kälte fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol. — Einw. einer siedenden Natriumsulfid-Lösung: SCH., *B.* **44**, 2376 Anm. 1. Beim Kochen mit Phenylhydrazin oder beim Auflösen in heißer verdünnter Natronlauge unter Zusatz einer geringen Menge $Na_2S_2O_4$ entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3191). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

3. ***1.2-Benzo-phenanthrenchinon, 1.2-Dioxo-1.2-dihydro-chrysen, Chrysochinon-(1.2)*** $C_{18}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 827)* (Bezifferung von Chrysen s. Ergw. Bd. V, S. 355). — $C_{18}H_{10}O_2 + HClO_4$. Dunkelviolette Prismen. Verpufft bei ca. 190° (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2629). Wird durch Wasser sofort in die Komponenten gespalten.

4. ***2.8-Dioxo-2.8-dihydro-chrysen, Chrysochinon-(2.8), amphi-Chrysenchinon*** $C_{18}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (Bezifferung von Chrysen s. Ergw. Bd. V, S. 355). *B.* Durch Oxydation von 2.8-Dioxy-chrysen mit Bleidioxyd in siedendem Eisessig (BESCHKE, *A.* **384**, 182). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 288—290° (Zers.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Eisessig und Benzol. — Bei Einw. von Luft auf die Lösung in wäßrig-alkoholischem Alkali entsteht 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2). Bei Zusatz einer schwefelsauren Kaliumjodid-Lösung wird Jod frei gemacht. Wird durch konz. schweflige Säure oder durch Phenylhydrazin zu 2.8-Dioxy-chrysen reduziert. Bei nacheinanderfolgender Einw. von Anilin oder Äthylanilin und Luft auf die Lösung in Alkohol erhält man 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2)-monoanil-(1 oder 2) (B., *A.* **384**, 188). — Mit Hämatoxylin entsteht eine schwache Rotfärbung. — $C_{18}H_{10}O_2 + NaHSO_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe; unbeständig (B., *A.* **384**, 174, 183).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{12}O_2$.

1. ***1.8-Phenylmalonyl-naphthalin, 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) bezw. Oxy-oxo-phenyl-perinaphthinden*** $C_{19}H_{12}O_2$, s. untenstehende Formeln. *B.* Durch Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure und wasserfreiem Kaliumacetat auf 220° bis 230° (CESARIS, *G.* **42** II, 461). —

$C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_6<^{C(OH)}_{CO}>C \cdot C_6H_5$

Orangegelbe Flitter (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Methanol, Amylalkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. Verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung in der Kälte erhält man Naphthalsäure und Benzoesäure; bei Anwendung kleinerer Mengen $KMnO_4$ entsteht daneben eine sehr kleine Menge einer Säure vom Schmelzpunkt 200—202°. Durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in Essigsäure erhält man Bis-[2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3)] (Syst. No. 732). Liefert mit ca. 5 Atomen Brom in wasserfreiem Chloroform oder Petroläther die Verbindung $C_{19}H_{13}O_2Br_3$ (s. u.); beim Bromieren in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol, entsteht 2-Brom-2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3) (s. u.). Durch Einleiten von HBr in eine Lösung von 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) in Chloroform erhält man die Verbindung $C_{19}H_{12}O_2 + HBr$ (s. u.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht Acetoxy-oxo-phenyl-perinaphthinden (Syst. No. 757). Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Semicarbazid oder Phenylhydrazin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — $C_{19}H_{12}O_2 + HBr$. *B.* Durch Einleiten von HBr in eine Lösung von 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) in Chloroform (CESARIS, *G.* **42** II, 469). Rubinrote Nadeln. Beginnt im geschlossenen Rohr bei 90° zu schmelzen; ist aber erst gegen 210° vollständig geschmolzen. Wird durch feuchte Luft oder Wasser leicht in die Komponenten zersetzt.

Verbindung $C_{19}H_{13}O_2Br_3$. *B.* Aus 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) in trocknem Chloroform oder Petroläther durch Einw. von 5 Atomen Brom (CESARIS, *G.* **42** II, 465). — Rote Nadeln (aus Chloroform). Erweicht bei 125°; F: 150° (Zers.). — Geht bei Einw. von feuchter Luft, schneller durch Wasser in 2-Brom-2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3) über.

1.8-Phenylbrommalonyl-naphthalin, 2-Brom-2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3) $C_{19}H_{11}O_2Br = C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>CBr \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1.8-Phenylmalonyl-naphthalin in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol (CESARIS, *G.* **42** II, 466). Durch Einw. von Wasser oder feuchter Luft auf die Verbindung $C_{19}H_{13}O_2Br_3$ (s. o.) (C., *G.* **42** II, 465). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: 198°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird an der Luft und besonders im Licht oberflächlich gelb. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach einiger Zeit orangegelb und liefert dann beim Eingießen in Wasser 1.8-Phenylmalonyl-naphthalin; die gleiche Verbindung entsteht neben Benzoesäure bei Einw. von kaltem konzentriertem oder heißem verdünntem Alkali. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2-Anilino-2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3).

2. ***3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon*** $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 2-[4-Methyl-naphthoyl-(1)]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf etwa 60° (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1008). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig, Benzol oder Aceton). F: 176—177°. Sublimierbar. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und wenig Natriumacetat auf 160° und Einleiten von Luft in das mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt entsteht $\alpha.\beta$-Bis-[3.4-benzo-anthrachinonyl-(2)]-äthylen (SCH., TR.; vgl. HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, *B.* **46**, 709; SCH., SEER, ZINKE, *M.* **41**, 585 Anm. 4). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 320—340° einen silbergrauen Küpenfarbstoff (SCH., TR.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon in Eisessig und Acetanhydrid bei 0° in Gegenwart von etwas Harnstoff entsteht 6'-Nitro-3-methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] (SCH., TR.). Beim Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig bei Gegenwart von etwas Jod und Eisen erhält man 3-Brommethyl-1.2-benzo-anthrachinon (SCH., TR.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° entsteht ein x.x.x.x.x-Pentabrom-3-methyl-1.2-benzo-anthrachinon (SCH., TR.).

3-Brommethyl-1.2-benzo-anthrachinon $C_{19}H_{11}O_2Br = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_{10}H_5 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon und überschüssigem Brom in siedendem Eisessig bei Gegenwart von etwas Jod und Eisen (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1012). — Gelbgrüne Krystalle (aus Eisessig). F: 219—221° (SCH., TR.). — Gibt das Brom schon bei kurzem Kochen

mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge zum größten Teil ab (SCH., TR.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150—170° entsteht α.β-Bis-[3.4-benzo-anthrachinonyl-(2)]-äthylen (SCH., TR.; vgl. HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, B. 46, 709; SCH., SEER, ZINKE, M. 41, 585 Anm. 4). Durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Harnstoff bei Zimmertemperatur erhält man 6'-Nitro-3-brommethyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] (SCH., TR.).

x.x.x.x.x-Pentabrom-3-methyl-1.2-benzo-anthrachinon $C_{19}H_7O_2Br_5$. *B.* Man erhitzt 3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (SCHOLL, TRITSCH, M. 32, 1013). — Gelbes Pulver. — Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder alkoh. Kalilauge entsteht eine Säure.

6'-Nitro-3-methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{19}H_{11}O_4N$, Formel I. *B.* Aus 3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Harnstoff bei etwa 0° (SCHOLL, TRITSCH, M. 32, 1011). — Gelbbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 248—251°. Unlöslich in siedender Natronlauge. — Gibt mit siedendem Phenylhydrazin die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3191).

I. O_2N· CO CO ·CH_3 II. HN OH ·CH_3

6'-Nitro-3-brommethyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{19}H_{10}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brommethyl-1.2-benzo-anthrachinon durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Harnstoff bei Zimmertemperatur (SCHOLL, TRITSCH, M. 32, 1013). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 215—225° (Zers.).

O_2N· CO CO ·CH_2Br

3. *3'-Methyl-[benzo-(1'.2': 1.2)-anthrachinon]* $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CO CO ·CH_3

4'-Jod-3'-methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{19}H_{11}O_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4'-Amino-3'-methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] mit $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure und behandelt das so entstandene Diazoniumsulfat in wäßr. Suspension mit Kaliumjodid (SCHOLL, NEUBERGER, M. 33, 531). — Goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 276—277°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Pyridin und Nitrobenzol. — Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—360° erhält man Bis-[1-methyl-5.6-phthalyl-naphthyl-(2)].

CO CO ·I ·CH_3

3. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. *2-Formyl-benzochinon-(1.4)-diphenylmethid-(4), 3-Formyl-fuchson*

$C_{20}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:C_6H_3(CHO):O$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-3-formyl-triphenylcarbinol auf 190—210° (BISTRZYCKI, FELLMANN, B. 43, 3586). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Braunes Pulver. Färbt sich bei 100° dunkel und beginnt kurz darauf unscharf zu schmelzen.

2. *1.2-Dibenzoyl-benzol, o-Phenylen-bis-phenylketon* $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 828)*. *B.* Bei der Oxydation von 9.10-Diphenyl-anthracen mit CrO_3 in siedendem Eisessig (SIMONIS, REMMERT, B. 48, 208). — F: 148°.

S. 828, Zeile 10 v. u. statt „3239" lies „1652; Hptw. Bd. XII, S. 524".

3. *1.3-Dibenzoyl-benzol, m-Phenylen-bis-phenylketon, Isophthalophenon* $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 829)*. *B.* Aus 1.3-Dibenzyl-benzol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, Ж. 46, 702; C. 1915 I, 836; ZONEW, Ж. 48, 566; C. 1923 I, 1497). — F: 101—102° (Z.), 101,5—102° (R.-S.). Ist in Alkohol leichter löslich als 1.2-Dibenzoyl-benzol (R.-S.). Gemische mit Xylolen, Chlorbenzol und Methylbenzoat emittieren bei tiefen Temperaturen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, C. 1910 I, 2057; II, 65). — Bei Umsetzung von 1.3-Dibenzoyl-benzol mit 4-Phenyl-benzophenon-kalium (S. 291) in Äther entsteht die Kaliumverbindung $KC_{20}H_{14}O_2$ (dunkelrotes Pulver) (SCHLENK, THAL, B. 46, 2850).

α-Dinitroisophthalophenon $C_{20}H_{12}O_6N_2 = C_{20}H_{12}O_2(NO_2)_2$ *(S. 829)*.

S. 829, Zeile 30 v. u. statt „200°" lies „260°".

4. ***1.4-Dibenzoyl-benzol, p-Phenylen-bis-phenylketon, Terephthalophenon*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 829)*. *B.* Bei der Destillation von 2.5-Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4) mit Kalk bei 18—22 mm Druck in einer Wasserstoff-Atmosphäre (PHILIPPI, *M.* **32**, 634). — F: 161—161,5° (RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, Ж. **46**, 701; *C.* **1915** I, 836). — Verhalten bei der Belichtung im Gemisch mit Alkoholen: BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1917** I, 319. Bei Umsetzung von 1.4-Dibenzoyl-benzol in Benzol mit 4-Phenyl-benzophenon-kalium (S. 291) in Äther entsteht die Dikalium-Verbindung $K_2C_{20}H_{14}O_2$ (tiefroter Niederschlag; verglimmt an der Luft) (SCHLENK, THAL, *B.* **46**, 2850).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***a.γ-Dioxo-a.β.γ-triphenyl-propan, Phenyl-dibenzoyl-methan, ms-Benzoyl-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 830)*[1]. *B.* Aus überschüssigem Benzaldehyd und Benzylmagnesiumbromid in Äther (MARSHALL, *Soc.* **107**, 520). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol.

Monoxim $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei Einw. von PCl_5 in Äther entsteht 3.4.5-Triphenyl-isoxazol.

x-Brom-phenyl-dibenzoylmethan $C_{21}H_{15}O_2Br$. *B.* Aus Phenyldibenzoylmethan und 1 Mol Brom in CCl_4 (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521). — Prismen (aus Alkohol). F: 147°.

2. ***4'-Methyl-2-benzoyl-benzophenon, 1-Benzoyl-2-p-toluyl-benzol*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert 2-Phenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-furan in einem organischen Lösungsmittel mit Luftsauerstoff oder in siedendem Eisessig mit $Na_2Cr_2O_7$ (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 374). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 139°. — Bei Reduktion mit Natriumamalgam in heißem Alkohol entsteht 4'-Methyl-2-[a-oxy-benzyl]-benzhydrol. — Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe; scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-a.β.δ-triphenyl-butan, a-Phenyl-a.β-dibenzoyl-äthan, ω-Desyl-acetophenon*** $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 830)*. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid und Phenylmagnesiumbromid (PURDIE, ARUP, *Soc.* **97**, 1545). — F: 126—127° (P., A.). Emittiert bei tiefen Temperaturen in unverdünntem Zustand bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder gelöst in Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat bei Einw. von Kathodenstrahlen ein Bandenspektrum (GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65; **1911** II, 342, 586).

2. ***a.γ-Dioxo-a.γ-diphenyl-β-benzyl-propan, a-Phenyl-β.β-dibenzoyl-äthan*** $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Dibenzoylmethans durch Umsetzung mit Benzyljodid in absol. Alkohol (ABELL, *Soc.* **101**, 997). — Prismen (aus Alkohol). F: 108°. — Wird durch alkoh. Natronlauge in Benzoesäure und ω-Benzyl-acetophenon gespalten.

3. ***1.2-Di-p-toluyl-benzol*** $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 831)*. *B.* Man oxydiert 2.5-Di-p-tolyl-3.4-benzo-furan mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 389). — Krystalle. F: 184°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 171°.

S. 831, Z. 10 v. o. statt „947" lies „247".

6. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O_2$.

1. ***a.ε-Dioxo-a.γ.ε-triphenyl-pentan, β-Phenyl-a.γ-dibenzoyl-propan, Benzaldiacetophenon*** $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 831)*. *B.* Man kocht 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan mit Zinkstaub und Alkohol (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1255). — Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1599. — Bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid entstehen 2.4.6-Triphenyl-pyroxoniumsalze (DILTHEY, *J. pr.* [2] **95**, 108). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit je 2 Mol Natriumamid

[1]) Das im *Hptw.* beschriebene Präparat von JAPP, LANDER (*Soc.* **69**, 742) kann kein reines Phenyldibenzoylmethan gewesen sein; der von MARSHALL gefundene Schmelzpunkt wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von MEISENHEIMER, WEIBEZAHN (*B.* **54**, 3205) bestätigt.

und Methyljodid in Toluol erhält man Propiophenon, α-Benzal-propiophenon, geringe Mengen einer Verbindung $(C_{23}H_{20}O_2)_x$ (?; s. u.), einer Verbindung $C_{23}H_{18}O$ (s. u.), Benzoesäure und sehr geringe Mengen einer als α.ε-Dioxo-β.δ-dimethyl-α.γ.ε-triphenyl-pentan (s. S. **446**) angesehenen Verbindung (BAUER, *C. r.* **158**, 1682).

Verbindung $(C_{23}H_{20}O_2)_x$ (?). *B.* s. o. bei Benzaldiacetophenon. — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 331° (unter Sublimation; MAQUENNEscher Block) (BAUER, *C. r.* **158**, 1682). Unlöslich in Toluol, Benzol, Alkohol, Aceton und Äther, löslich in Chloroform. — Reagiert nicht mit kalter konz. Schwefelsäure, Natronlauge und Brom.

Verbindung $C_{23}H_{18}O$. *B.* s. o. bei Benzaldiacetophenon. — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (BAUER, *C. r.* **158**, 1682). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

Disemicarbazon $C_{25}H_{26}O_2N_6 = C_6H_5\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5]_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 232—233° (korr.) (DILTHEY, *J. pr.* [2] **95**, 116). — Mit schwach gelblicher Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

β-Brom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan $C_{23}H_{19}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt Benzaldiacetophenon in warmem Chloroform mit 1 Mol Brom (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1253). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131° (Zers.). Fast unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol entsteht 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan vom Schmelzpunkt 116°.

β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan $C_{23}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ (vgl. a. den folgenden Artikel). *B.* Man behandelt Benzaldiacetophenon in warmem Chloroform mit 2 Mol Brom (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1253). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Beim Kochen mit Kaliumjodid und Alkohol entsteht 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan vom Schmelzpunkt 151°. Liefert beim Kochen mit 1 Mol Kaliumacetat bei Gegenwart von $CaCO_3$ in Alkohol 2-Brom-1-phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan, bei Anwendung von überschüssigem Kaliumacetat 2-Acetoxy-1-phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan (K., J., *Am. Soc.* **41**, 1261).

2. ***Derivat des α.ε-Dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentans oder des α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-β-benzyl-butans*** $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan oder **γ-Brom-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-β-[α-brom-benzyl]-butan** $C_{23}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CHBr\cdot C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$ (vgl. a. den vorangehenden Artikel). *B.* Durch kurzes Erwärmen von 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan mit 1 Mol Brom in Chloroform (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Kaliumjodid in Alkohol entsteht 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan vom Schmelzpunkt 151°. Gibt mit Kaliumacetat dieselben Produkte wie β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan vom Schmelzpunkt 149° (s. o.) (K., J., *Am. Soc.* **41**, 1252).

3. ***α.ε-Dioxo-α.β.γ-triphenyl-pentan, β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-butyraldehyd, β-Phenyl-β-desyl-propionaldehyd*** $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Zimtaldehyd, Desoxybenzoin und Natriummethylat in Methanol unter anfänglicher Kühlung (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 237). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176,5—177°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Bei Oxydation mit Chromsäure oder konz. Salpetersäure entsteht δ-Oxo-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure. Liefert beim Kochen mit Natriummethylat und Methanol β.γ.δ-Triphenyl-δ-valerolacton. Durch Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure. Liefert mit 5%iger alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur eine Verbindung $C_{25}H_{26}O_3$ (s. u.) (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 283).

Verbindung $C_{25}H_{26}O_3$. *B.* Aus β-Phenyl-β-desyl-propionaldehyd durch Behandeln mit 5%iger alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—161°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer in Äther. — Destilliert unter stark vermindertem Druck anscheinend unzersetzt, unter 60 bis 70 mm Druck tritt vollständiger Zerfall in Alkohol, Zimtaldehyd und Desoxybenzoin ein. Wird bei stundenlangem Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert.

4. ***3.7-Dibenzal-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)*** $C_{23}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) und Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 238). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. — Mit hellgelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

```
             H2C—CH—CO
C6H5·CH:C    CH2   C:CH·C6H5
             OC—CH—CH2
```

7. **α.ε-Dioxo-β.δ-dimethyl-α.γ.ε-triphenyl-pentan** $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 832)*. *B.* In sehr geringer Menge aus Benzaldiacetophenon bei Umsetzung mit je 2 Mol Natriumamid und Methyljodid in Toluol (BAUER, *C. r.* **158**, 1682).

8. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{30}O_2$.

1. ***1.2-Bis-[β-methyl-β-benzoyl-propyl]-benzol*** $C_{28}H_{30}O_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Isopropylphenylketon bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und o-Xylylenbromid in siedendem Benzol (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 53; *A. ch.* [9] **8**, 99). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68°. Kp_{16}: ca. 300°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Natriumamid und Xylol entsteht o-Xylylen-bis-dimethylessigsäureamid neben anderen Produkten. — Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

Dioxim $C_{28}H_{32}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 240° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 102). — Löslich in siedendem Cumol, unlöslich oder sehr wenig löslich in siedendem Benzol, Alkohol und Äther.

2. ***1.3-Bis-[β-methyl-β-benzoyl-propyl]-benzol*** $C_{28}H_{30}O_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Isopropylphenylketon bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und m-Xylylenbromid in siedendem Benzol (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 103). — Krystalle (aus Alkohol). F: 44°. Kp_{15}: ca. 300°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Natriumamid und Xylol entsteht m-Xylylen-bis-dimethylessigsäureamid. — Liefert ein nicht krystallisierendes Semicarbazon.

Dioxim $C_{28}H_{32}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 210° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 104). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Eisessig.

3. ***1.4-Bis-[β-methyl-β-benzoyl-propyl]-benzol*** $C_{28}H_{30}O_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Isopropylphenylketon bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumamid und p-Xylylenbromid in siedendem Benzol (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 105). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Kp_{15}: ca. 300°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Natriumamid und Xylol entsteht p-Xylylen-bis-dimethylessigsäureamid.

Dioxim $C_{28}H_{32}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Krystallinisches Pulver (aus 80%igem Alkohol). F: 278° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 107). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Eisessig und Cumol.

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_2$.

1. ***2-Phenyl-anthrachinon*** $C_{20}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 4'-Phenyl-benzophenon-carbonsäure-(2) ohne Kondensationsmittel auf 340° oder mit $AlCl_3$ auf 150—160°, mit Benzolsulfonsäure auf 210°, mit PCl_5 auf 200—210° oder mit $ZnCl_2$ auf 280—285° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1079). Aus 2-Phenyl-9.10-dihydro-anthracen oder 9-Oxo-2-phenyl-9.10-dihydro-anthracen beim Kochen mit CrO_3 in Eisessig (SCH., N.). Man behandelt 9-Oxo-2-phenyl-9.10-dihydro-anthracen mit 2 Mol Brom in Eisessig und kocht das Reaktionsgemisch (SCH., N.). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 160—161°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Aceton und Benzol, löslich in Eisessig und CCl_4. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Lösung (Phenylanthrahydrochinon?), deren Farbe beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

[Formel: Anthrachinon-Gerüst mit CO, CO und $\cdot C_6H_5$]

2. ***1.2-Benzalmalonyl-naphthalin, Benzal-naphthindandion*** $C_{20}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Malonyl-naphthalin und Benzaldehyd in siedendem Alkohol bei Gegenwart von etwas Pyridin (NOTO, *G.* **45** II, 129). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 190°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Benzaldehyd und 1.2-Malonyl-naphthalin.

[Formel: Naphthalin-Gerüst mit $\cdot CO$, $\cdot CO$ >$C:CH\cdot C_6H_5$]

2. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.β.δ-triphenyl-β-butylen, α-Phenyl-α.β-dibenzoyl-äthylen, α.β-Dibenzoyl-styrol*** $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) ***Labile Form, α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129°*** $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \| \\ HC \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 835)*. Bei Einw. von Sonnenlicht auf die gesättigte Lösung in Benzol entsteht eine als stereoisomeres α.β-Dibenzoyl-styrol angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 123—124° (Oliveri-Mandalà, *G.* **45** II, 139; vgl. a. O.-M., Calderaro, *G.* **44** II, 87). Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform im Licht x.x.x-Tribrom-2.3.5-triphenyl-furan (Syst. No. 2376) (O.-M., C.). Einw. von alkoh. Ammoniak im Sonnenlicht: O.-M., C. Beim Erwärmen mit 2 Mol salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht 3.4 (oder 3.5)-Diphenyl-5-benzoyl-4.5-dihydro-isoxazol vom Schmelzpunkt 175° (Syst. No. 4287); mit 2 Mol Hydroxylamin in schwach alkalischem wäßrigem Alkohol erhält man bei 50—60° 3.4(oder 3.5)-Diphenyl-5-benzoyl-4.5-dihydro-isoxazol vom Schmelzpunkt 140—141° (Syst. No. 4287) (O.-M., C.). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Semicarbazid in verd. Alkohol das Disemicarbazon (s. u.) (O.-M., C.). Beim Erwärmen mit 2 Mol Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad entsteht 1.3.4(oder 1.3.5)-Triphenyl-5-benzoyl-4.5-dihydro-pyrazol (O.-M., C.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther höherschmelzendes α.β-Diphenyl-α.β-dibenzoyl-äthan, Tetraphenylfuran, niedrigerschmelzendes α.α'-Dibenzoyl-stilben und geringe Mengen Phenyltribenzoylmethan (Hahn, Murray, *Am. Soc.* **36**, 1488).

Disemicarbazon $C_{24}H_{22}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 211—212° (Zers.) (Oliveri-Mandalà, Calderaro, *G.* **44** II, 91). Unlöslich in Äther.

b) ***Stabile Form, α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 123—124°*** $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ HC \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(vgl. S. 836 Anm. 4)*. *B.* Eine als stabiles α.β-Dibenzoylstyrol angesehene Verbindung entsteht bei Einw. von Sonnenlicht auf eine gesättigte Lösung von labilem α.β-Dibenzoyl-styrol in Benzol (Oliveri-Mandalà, *G.* **45** II, 139). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert in kaltem Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff 4-Chlor-2.3.5-triphenyl-furan. Beim Erwärmen mit 2 Mol salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht 3.4(oder 3.5)-Diphenyl-5-benzoyl-4.5-dihydro-isoxazol vom Schmelzpunkt 175° (Syst. No. 4287). Mit 1 Mol Hydrazinhydrat in warmem Alkohol entsteht das Monohydrazon (s. u.). — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser farblos.

Monohydrazon $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 165° (Oliveri-Mandalà, *G.* **45** II, 140).

2. ***9.10-Dioxo-1-methyl-4-p-tolyl-9.10-dihydro-anthracen, 1-Methyl-4-p-tolyl-anthrachinon*** $C_{22}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert 10-Oxo-1-methyl-4-p-tolyl-9.10-dihydro-anthracen mit CrO_3 in siedendem Eisessig (Seer, *M.* **33**, 546). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 212°. Sublimierbar. Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und den höher siedenden Lösungsmitteln. — Gibt bei Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,1) im Rohr bei 220° 4-[4-Carboxy-phenyl]-anthrachinon-carbonsäure-(1). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

[Formel: CH₃; CO; CO; $C_6H_4 \cdot CH_3$]

3. ***Dimethyl-dinaphthon*** $C_{22}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-naphthol-(1) oder aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dinaphthyl-(1.1') durch Oxydation mit Chromsäure in warmem Eisessig oder mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (Lesser, *A.* **402**, 47). — Rote, grünlich schimmernde Stäbchen. Zersetzt sich von ca. 250° ab. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit tiefroter Farbe. — Geht durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ oder Zinkstaub in alkal. Lösung in 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dinaphthyl-(1.1') über.

[Formel: CH₃ CH₃; O: :O]

3. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2$.

1. ***a.ε-Dioxo-a.γ.ε-triphenyl-β-amylen*** bezw. ***a-Oxy-ε-oxo-a.γ.ε-triphenyl-a.γ-pentadien*** bezw. ***2-Oxy-2.4.6-triphenyl-a-pyran, Triphenylpyranol*** $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C\langle{CH\cdot C(C_6H_5)(OH) \atop CH=\!=\!=C(C_6H_5)}\rangle O$. Zur Konstitution vgl. DILTHEY, *J. pr.* [2] **101**, 180. — *B.* Man oxydiert Benzaldiacetophenon (DILTHEY, *J. pr.* [2] **95**, 108) oder ein Gemisch aus Benzaldehyd und Acetophenon oder aus Benzaldehyd und Benzalacetophenon (DILTHEY, *J. pr.* [2] **94**, 67) mit $FeCl_3$ in Essigsäureanhydrid und zerlegt das hierbei erhaltene $FeCl_3$-Doppelsalz des Triphenylpyroxoniumchlorids (Syst. No. 2394) durch Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung. Entsteht analog aus Benzaldiacetophenon durch längere Einw. von konz. Schwefelsäure (D., *J. pr.* [2] **95**, 108). — Nadeln (aus wenig Alkali enthaltendem Alkohol oder aus Pyridin + Wasser; zuletzt aus Ligroin). F: 119° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Pyridin und Aceton, schwer in Alkohol und Methanol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig fluoresciert schwach, die Lösung in konz. Schwefelsäure kräftig blaugrün, besonders beim Verdünnen (D., *J. pr.* [2] **94**, 68); löslich in alkoh. Kalilauge mit gelbroter Farbe (D., *J. pr.* [2] **94**, 70). — Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmem Eisessig: D., *J. pr.* [2] **95**, 112. Durch längere Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht Benzoesäure (D., *J. pr.* [2] **95**, 109). Beim Einleiten von HCl oder HBr in eine Lösung in Benzol bezw. Alkohol erhält man gelbe Krystalle; bei Einw. von Brom auf die Lösung in Eisessig entstehen gelbe Krystalle, die in konz. Schwefelsäure blaugrün fluorescieren, mit Jod erhält man braungelbe Prismen und schwärzliche Nadeln (D., *J. pr.* [2] **94**, 68). Liefert mit Ammoniak in siedendem Methanol 2.4.6-Triphenyl-pyridin (D., *J. pr.* [2] **94**, 71). Reagiert leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (D., *J. pr.* [2] **95**, 111). Bei Einw. von Hydrazinhydrat in Pyridin entsteht die Verbindung $C_{23}H_{20}ON_2$ (s. u.) (D., *J. pr.* [2] **95**, 115). Liefert mit Methyljodid und Natriummethylat in siedendem Methanol neben Benzoesäuremethylester einen Methyläther $C_{24}H_{20}O_2$ (s. u.) (D., *J. pr.* [2] **95**, 111, 114). Bei entsprechender Behandlung mit Äthyljodid und Natriumalkoholat entsteht Benzoesäureäthylester neben anderen Produkten (D., *J. pr.* [2] **95**, 110). *a.ε*-Dioxo-*a.γ.ε*-triphenyl-*β*-amylen ließ sich nicht acetylieren oder benzoylieren (D., *J. pr.* [2] **95**, 111).

Methyläther $C_{24}H_{20}O_2 = C_{23}H_{17}O\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. D., *J. pr.* [2] **101**, 179. — *B.* Beim Kochen von *a.ε*-Dioxo-*a.γ.ε*-triphenyl-*β*-amylen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **95**, 111, 114). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 142—143° (korr.). — Spaltet leicht Benzoesäuremethylester ab. Reagiert nicht mit Semicarbazid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

Verbindung $C_{23}H_{20}ON_2$ $\left(= C_6H_5\cdot C\langle{CH\cdot C(C_6H_5)(OH) \atop CH=\!=\!=C(C_6H_5)}\rangle N\cdot NH_2 ?\right)$. *B.* Aus *a.ε*-Dioxo-*a.γ.ε*-triphenyl-*β*-amylen und Hydrazinhydrat in Pyridin (DILTHEY, *J. pr.* [2] **95**, 115). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 123—125° (Zers.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 2.4.6-Triphenyl-pyridin. — Pikrat. Dunkelbraun. F: 166° (korr.).

Disemicarbazon $C_{25}H_{24}O_2N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 225° (korr.; Zers.) (DILTHEY, *J. pr.* [2] **94**, 72). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Schwefelsäure zunächst gelb gefärbt und dann mit gelber Farbe gelöst.

2. ***1.2-Dicinnamoyl-cyclopentadien-(2.5)*** $C_{23}H_{18}O_2 = H_2C\langle{CH:C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \atop CH:C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$.

4-Nitro-1.2-dicinnamoyl-cyclopentadien-(2.5) $C_{23}H_{17}O_4N = O_2N\cdot HC\langle{CH:C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \atop CH:C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadiens-(2.5) und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HALE, *Am. Soc.* **34**, 1588). — Orangegelbe Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 253—255° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, CCl_4, Benzol und Äther, ziemlich leicht in CS_2 und Chloroform. — $NaC_{23}H_{16}O_4N$. Gelbe Prismen (aus Aceton + Ligroin). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

3. ***1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan*** $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot HC\langle{CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht beim Kochen von *β.δ*-Dibrom-*a.ε*-dioxo-*a.γ.ε*-triphenyl-pentan (s. S. 445 bei No. 1) oder von *β.δ*-Dibrom-*a.ε*-dioxo-*a.γ.ε*-triphenyl-

pentan bezw. γ-Brom-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-β-[α-brom-benzyl]-butan (s. S. 445 bei No. 2) mit Kaliumjodid und Alkohol oder, weniger gut, beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1254, 1261). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform. — Geht beim Umkrystallisieren aus 1%iger alkoholischer Natronlauge in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von β-Brom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan mit Natriumäthylat in Alkohol (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1253). Beim Umkrystallisieren der höherschmelzenden Form aus 1%iger alkoholischer Natronlauge (K., J., *Am. Soc.* **41**, 1254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (K., J.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1599. Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol, kaltem Benzol und Chloroform (K., J.).

Beim Kochen mit Zinkstaub und 80%iger Essigsäure entsteht 1.2.4-Triphenyl-cyclopentandiol-(1.2) (K., J.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem 85%igem Alkohol erhält man Benzaldiacetophenon (K., J.). Bei kurzem Erwärmen mit 1 Mol Brom in Chloroform entsteht β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan bezw. γ-Brom-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-β-[α-brom-benzyl]-butan (s. S. 445 bei No. 2) (K., J.). Durch Einw. von HBr in Eisessig entsteht 2.5-Diphenyl-3-[α-brom-benzyl]-furan (K., J.). Liefert mit PCl_5 in siedendem Benzol α.δ-Dichlor-α.δ-diphenyl-γ-benzoyl-α-butylen (K., J.).

Monoxim $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_3H_3(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der höherschmelzenden sowie aus der niedrigerschmelzenden Form des 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropans beim Kochen mit 1 Mol Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Natronlauge (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1254). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Äther.

Dioxim $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C_3H_3[C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus der höherschmelzenden sowie aus der niedrigerschmelzenden Form des 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropans beim Kochen mit einem Überschuß von Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Kalilauge (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol.

2-Brom-1-phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan $C_{23}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot HC\langle{}^{CH \cdot CO \cdot C_6H_5}_{CBr \cdot CO \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan (s. S. 445 bei No. 1) oder von β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan bezw. γ-Brom-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-β-[α-brom-benzyl]-butan (s. S. 445 bei No. 2) mit 1 Mol Kaliumacetat bei Gegenwart von $CaCO_3$ in alkoh. Lösung (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Perylenchinon-(3.10) $C_{20}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel[1]). Zur Konstitution vgl. ZINKE, SCHÖPFER, *M.* **44**, 366. — *B.* Aus Perylen und CrO_3 in siedender wäßriger Lösung (ZINKE, UNTERKREUTER, *M.* **40**, 407). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol und Pyridin). Zersetzt sich allmählich oberhalb 350°. Löslich in siedendem Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin, Anilin und Xylol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und intensiver Fluorescenz. — Färbt Baumwolle aus kirschroter Küpe gelb.

x.x-Dibrom-perylenchinon $C_{20}H_8O_2Br_2$. *B.* Aus Perylenchinon und Brom in siedendem Eisessig (ZINKE, UNTERKREUTER, *M.* **40**, 408). — Nadeln oder Blättchen (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 412°. Löslich in Anilin, Pyridin und Chinolin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — Färbt Baumwolle aus violettroter Küpe orangegelb.

x-Nitro-perylenchinon $C_{20}H_9O_4N = C_{20}H_9O_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus Perylen und Salpetersäure (D: 1,40) in siedendem Eisessig (ZINKE, UNTERKREUTER, *M.* **40**, 409). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. — Liefert mit Brom in siedendem Eisessig ein nicht rein erhaltenes x-Brom-x-nitro-perylenchinon. Beim Kochen mit Anilin entsteht eine in dunkelgrünen Nadeln krystallisierende Verbindung, die aus blauvioletter Küpe Baumwolle blaugrün färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — x-Nitro-perylenchinon färbt Baumwolle aus blauvioletter Küpe violett.

---

[1]) Bezifferung von Perylen s. Ergw. Bd. V, S. 363.

2. **Di-naphthyl-(1)-diketon, Di-α-naphthoyl** $C_{22}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Substanz, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Di-α-naphthoyl-diimid $C_{10}H_7\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 951) auf 140—150° (STOLLÉ, *B.* **45**, 281). — Gelb. F: 187°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol.

$C_{10}H_7\cdot CO\cdot CO\cdot C_{10}H_7$

3. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_2$.

1. *Verbindung* $C_{23}H_{16}O_2 = O:C_6H_4:C:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. bei α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-β-amylen (Syst. No. 785).

2. *1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropen-(2)* $C_{23}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot HC\langle{C\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop C\cdot CO\cdot C_6H_5}$ (C=C). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: CARR, BURT, *Am. Soc.* **40**, 1599.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$.

1. *1.4-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-benzol* $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 838)*. *B.* {Aus Terephthalaldehyd, Acetophenon und alkoh. Kalilauge .... (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 971}; vgl. BODFORSS, *B.* **51**, 202). Durch Einw. von Kaliumjodid auf p-Phenylen-bis-[β-benzoyl-äthylenoxyd] in Eisessig (B.).

2. *1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandion-(4.5)* bezw. *1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-on-(4)* $C_{24}H_{18}O_2 = {C_6H_5\cdot HC\cdot CH(C_6H_5) \atop OC\text{———}CO}\rangle C:CH\cdot C_6H_5$ bezw. ${C_6H_5\cdot C\cdot CH(C_6H_5) \atop HO\cdot C\text{———}CO}\rangle C:CH\cdot C_6H_5$. Höherschmelzende Form *(S. 838)*. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 223—224° (v. LIEBIG, *A.* **405**, 201). Mit orangeroter Farbe löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist scharlachrot. Mit $FeCl_3$ in Alkohol entsteht eine schwarzbraune Färbung.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{24}O_2$.

1. *3-[α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-1-benzal-cyclopentanon-(2)* $C_{27}H_{24}O_2 = {H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop C_6H_5\cdot CH:C\text{———}CO}$

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben größeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form aus 1-[α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2) und 3 Mol Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (STOBBE, GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 238). Entsteht aus der niedrigerschmelzenden Form beim Belichten ohne Lösungsmittel oder beim Belichten einer Lösung in jodhaltigem Benzol oder beim Kochen mit jodhaltigem Benzol (ST., G.). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig; ist in Alkohol weniger löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Beim Kochen mit jodhaltigem Benzol entsteht eine geringe Menge der niedrigerschmelzenden Form. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Vgl. die höherschmelzende Form. Entsteht auch in geringer Menge beim Kochen der höherschmelzenden Form mit jodhaltigem Benzol (ST., G.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 104—106°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Ligroin; ist in Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Beim Belichten der ungelösten Substanz oder ihrer Lösung in jodhaltigem Benzol oder beim Kochen mit jodhaltigem Benzol entsteht die höherschmelzende Form. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. *3.7-Dicinnamal-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)* $C_{27}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) und Zimtaldehyd in alkoh. Natronlauge (MEERWEIN, SCHÜRMANN, *A.* **398**, 239). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 246°. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

$$\begin{matrix} & H_2C\text{—}CH\text{—}CO & \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C & CH_2 & C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \\ & OC\text{—}CH\text{—}CH_2 & \end{matrix}$$

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{12}O_2$.

1. ***2.3; 6.7-Dibenzo-anthrachinon, „Dinaphthanthrachinon“*** $C_{22}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Tetrahydro-dinaphthanthracen mit Chromsäure oder mit einem sehr großen Überschuß von $FeCl_3$ in siedender Essigsäure (MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2206, 2208). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 388° bis 389° (korr.). Ist sublimierbar. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: M., M. — Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 275° erhält man β-Naphthoesäure und eine kleinere Menge Naphthalin. Naphthalin entsteht in größerer Menge beim Erhitzen mit Natronkalk. — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert intensiv rot; durch Zusatz von etwas Wasser wird die Lösung rot, und die Fluorescenz verschwindet.

CO
CO

2. ***1.2; 5.6-Dibenzo-anthrachinon*** $C_{22}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen durch Oxydation mit Kaliumdichromat in siedendem Eisessig (WEITZENBÖCK, KLINGLER, *M.* **39**, 322). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 248—249°. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rote Küpe.

CO
CO

3. ***1.2; 7.8-Dibenzo-phenanthrenchinon, Picenchinon*** $C_{22}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 839*). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid 9.10-Diacetoxy-1.2;7.8-dibenzo-9.10-dihydro-phenanthren (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 720). Mit o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig entsteht Picenchinoxalin (Syst. No. 3499).

CO·CO

2. 1-Benzoyl-2-α-naphthoyl-benzol $C_{24}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_7$.

B. Durch Einw. von α-Naphthyl-magnesiumbromid auf 3-Phenyl-phthalid und nachfolgende Oxydation des Reaktionsproduktes mit Chromsäure in Eisessig (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 395). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 104°. Schwer löslich in Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

3. 1-p-Toluyl-2-α-naphthoyl-benzol $C_{25}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_7$.

B. Durch Einw. von α-Naphthyl-magnesiumbromid auf 3-p-Tolyl-phthalid und nachfolgende Oxydation des Reaktionsproduktes mit Chromsäure in Eisessig (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 396). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 144°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

4. 1-Phenyl-5-styryl-2-benzoyl-cyclohexen-(4)-on-(3) $C_{27}H_{22}O_2$ =

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot \underset{\overset{\|}{CH}\cdot CO\cdot \underset{|}{CH}\cdot CO\cdot C_6H_5}{C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5}$$

. *B.* Bei tagelangem Kochen von Dibenzalaceton mit Benzoylaceton in Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin (BORSCHE, *A.* **375**, 171). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 171°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit intensiv gelber Farbe.

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Anthanthron $C_{22}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

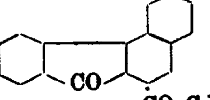
B. Man erwärmt Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester oder Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(8.8′)-diäthylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KALB, *B.* **47**, 1728; D. R. P. 280787; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 498). Man erwärmt Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(2.2′) mit PCl_5 in Nitrobenzol auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsgemisch mit $AlCl_3$ und erwärmt es auf 60—65° oder bewahrt es einige Stunden bei Zimmertemperatur auf (BASF, s. K., *B.* **47**, 1729). — Orangefarbene Spieße (aus Nitrobenzol). Sublimiert bei starkem Erhitzen teilweise unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Äther,

O
O

Eisessig, Alkohol, Benzol und kaltem Nitrobenzol, etwas leichter löslich in Anilin. Die Lösungen sind gelb. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe orangegelb. — Farbreaktion der tiefgrünen Lösung in konz. Schwefelsäure mit Eisessig: K. — Das Brom-Derivat und das Nitro-Derivat sind Küpenfarbstoffe (K., D. R. P. 287250; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 500).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{14}O_2$.

1. ***1-Benzoyl-3.4-benzo-fluorenon, Benzoyl-allo-chrysoketon*** $C_{24}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.



1-[4-Chlor-benzoyl]-3.4-benzo-fluorenon, [p-Chlor-benzoyl]-allochrysoketon $C_{24}H_{13}O_2Cl = C_6H_4{<}\underset{CO}{}{>}C_{10}H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid, Chlorbenzol und $AlCl_3$ bei Zimmertemperatur (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 1831). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe.

2. ***Bz2-Benzoyl-benzanthron*** $C_{24}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[o-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) oder Benzanthron-carbonsäure-(Bz2) in Benzol durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und $AlCl_3$ (SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 301). — Gelbgrüne Nadeln (aus Anilin oder Nitrobenzol). F: 206°. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln außer in Anilin und Nitrobenzol. — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz.

x-Brom-Bz2-benzoyl-benzanthron $C_{24}H_{13}O_2Br$. *B.* Aus x-Brom-1-[o-carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) in Benzol durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und $AlCl_3$ (SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 302). — Gelbgrüne Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 242°.

3. ***1.9-Benzalmalonyl-anthracen, „Benzal-anthracen-indandion"*** $C_{24}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.9-Malonyl-anthracen und Benzaldehyd bei 130° (KARDOS, *B.* **46**, 2090). — Braunrotes Pulver. Zersetzt sich bei 290°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

S. 840, Z. 18 v. o. statt „**2.2'-Dioxo-diacenaphthyl-(1.1')**" *lies* „**2.2'-Dioxo-diacenaphthenyl-(1.1')**".

S. 840, Z. 21 v. o. statt „**1.1'-Dibrom-2.2'-dioxo-diacenaphthyl-(1.1')**" *lies* „**1.1'-Dibrom-2.2'-dioxo-diacenaphthenyl-(1.1')**".

3. Dioxo-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_2$.

1. ***4.4'-Dibenzoyl-diphenyl*** $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 840)*. Zur Bildung aus Diphenyl, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ nach WOLF (*B.* **14**, 2031) vgl. SCHLENK, BRAUNS, *B.* **48**, 723. — Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 216°. Unlöslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol und heißem Pyridin.

2. ***1-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-3.4-benzo-fluorenon, [2.4-Dimethyl-benzoyl]-allochrysoketon*** $C_{26}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid, m-Xylol und $AlCl_3$ bei 70—80° (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 1832). — Orangegelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 212°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

4. α.δ-Dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, α.β-Diphenyl-α.β-dibenzoyl-äthan, Didesyl $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Hochschmelzende Form *(S. 841)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α.β-Dibenzoyl-styrol in Äther (HAHN, MURRAY, *Am. Soc.* **36**, 1489). — Krystalle (aus Benzol). F: 256°.

5. α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-pentan, α.β-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan, „Benzalacetophenon-desoxybenzoin" $C_{29}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 842)*.

Bei Einw. von Ferrichlorid-Hydrat auf die Lösung in heißem Eisessig und Acetanhydrid entsteht das $FeCl_3$-Doppelsalz des 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2395) (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2046).

Monosemicarbazon $C_{30}H_{27}O_2N_3 = C_{29}H_{24}O(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. *B.* Bei wochenlanger Einw. von Semicarbazid auf *a.ε*-Dioxo-*a.β.γ.ε*-tetraphenyl-pentan (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2054). — F: 238—239°.

6. *a.ζ*-Dioxo-*a.γ.δ.ζ*-tetraphenyl-hexan, *β.γ*-Diphenyl-*a.δ*-dibenzoyl-butan $C_{30}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 842).* *B.* {Bei der Reduktion von Benzalacetophenon mit Zinkstaub .... (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 327}; vgl. a. THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 70). — F: 270°.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{31}H_{28}O_2$.

1. ***a.η-Dioxo-a.γ.ε.η-tetraphenyl-heptan, β.δ-Diphenyl-a.ε-dibenzoyl-pentan*** $C_{31}H_{28}O_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2CH_2$.

***δ*-Nitro-*a.η*-dioxo-*γ.ε*-diphenyl-*a.η*-bis-[4-brom-phenyl]-heptan** $C_{31}H_{25}O_4NBr_2 = [C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2CH\cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben 4-Brom-*γ*-nitro-*β*-phenyl-butyrophenon, wenn man das Natriumsalz des Nitromethans allmählich zu einer Lösung von 4-Brom-*ω*-benzal-acetophenon in warmem Alkohol zusetzt (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* **41**, 1646). — Nadeln (aus Benzol). Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Äther, Aceton Benzol und Chloroform.

2. ***Diäthylmalonyl-bis-acenaphthen, „Diäthyl-diacenaphthoyl-methan“*** $C_{31}H_{28}O_2 = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot C_{10}H_5\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten aus Acenaphthen, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 71). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 229—231°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, ziemlich in Chloroform und Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe.

8. *γ.ϑ*-Dioxo-*a.ε.ζ.κ*-tetraphenyl-decan $C_{34}H_{34}O_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)-]_2$ *(S. 843).* *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Reduktion von Dibenzalaceton mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3719). — Nadeln (aus Aceton). F: 173—174°.

17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. *a.δ*-Dioxo-*a.β;γ.δ*-di-[peri-naphthylen]-*β*-butylen, Dioxo-diacenaphthenyliden, „Biacenaphthylidendion“ $C_{24}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 843).* Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali und etwas Wasser bei 220—230° einen rotbraunen, bei 280—300° einen graublauen Küpenfarbstoff (KARDOS, D. R. P. 286468; *C.* **1915** II, 678; *Frdl.* **12**, 497).

OC—C═C—CO (Formel)

2. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-β-butylen, a.β-Diphenyl-a.β-dibenzoyl-äthylen, a.a'-Dibenzoyl-stilben*** $C_{28}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Niedrigerschmelzende Form *(S. 843).* *B.* Neben Tetraphenylfuran, *a.β*-Diphenyl-*a.β*-dibenzoyl-äthan und Phenyl-tribenzoyl-methan bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf *a.β*-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129°, als Hauptprodukt dieser Reaktion bei nachfolgender Behandlung mit 1 Mol Brom (HAHN, MURRAY, *Am. Soc.* **36**, 1489). — F: 212—213°. — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid die beiden stereoisomeren *a*-Oxy-*δ*-oxo-*a.a.β.γ.δ*-pentaphenyl-*β*-butylene.

2. ***1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_{28}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylketen-Chinolin mit Benzol im Rohr auf ca. 170° (STAUDINGER, *B.* **44**, 530). Über Bildung aus Diphenylketen vgl. ferner ST., KON, *A.* **384**, 83; ST., GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 46. — Nadeln (aus Eisessig, Essigester oder Benzol). F: 244—245° (ST.). Fast unlöslich in Äther und Alkohol. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Diphenylketen (ST.). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge *a.a.a'.a'*-Tetraphenyl-aceton und Diphenylessigsäure (ST.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{29}H_{22}O_2$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen, α.β-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-α-propylen*** bezw. ***α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien*** $C_{29}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$.

a) Enolform, α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien $C_{29}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Ferrichlorid-Doppelsalz des zugehörigen Chlorids (s. bei 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyroxoniumhydroxyd, Syst. No. 2395) entsteht bei der Einw. von $FeCl_3 + 6H_2O$ auf eine heiße Lösung von α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-pentan in Eisessig + Acetanhydrid; man erwärmt das Eisensalz auf dem Wasserbad mit Wasser und Äther (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2047). Aus der Ketoform durch Einw. von viel alkoh. Alkali (D., B., *B.* **52**, 2042, 2053). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 112—113° (unkorr.). — Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich löslich in Aceton, Benzol und Pyridin, schwerer in Äther und Gasolin, unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Eisessig und in Acetanhydrid sind intensiv gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Bildet mit Säuren Salze des 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyroxoniumhydroxyds (Syst. No. 2395). Unlöslich in wäßrigem, löslich in alkoholischem Alkali mit tief blauvioletter Farbe. — Geht beim Erwärmen mit 1 Mol Natriummethylat in Methanol (D., B., *B.* **52**, 2052) oder mit Alkali in Pyridin (D., TAUCHER, *B.* **53**, 252 Anm. 1) in die Ketoform über. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr. Pyridin Benzoylameisensäure, Benzoesäure und Benzil (D., B., *B.* **52**, 2048). Gibt mit überschüssigem Brom in Alkohol bei 30° die Verbindung $C_{29}H_{20}O_2$ (s. u.) (D., B., *B.* **52**, 2051). Liefert mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyridin (D., B., *B.* **52**, 2048). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-δ-acetyl-β-amylen (D., B., *B.* **52**, 2051). — Liefert mit Semicarbazid-hydrochlorid in Pyridin das Monosemicarbazon der Ketoform (D., B., *B.* **52**, 2052).

b) Ketoform, α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen $C_{29}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Enolform durch Erwärmen mit 1 Mol Natriummethylat in Methanol (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2052) oder mit Alkali in Pyridin-Lösung (D., TAUCHER, *B.* **53**, 252 Anm. 1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die Enolform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in durchfallendem Licht dunkelrot, in auffallendem Licht dunkelgrün. — Geht durch Einw. von viel alkoh. Alkali in die Enolform über. Liefert mit $KMnO_4$, überschüssigem Brom in Alkohol, alkoh. Ammoniak, Acetanhydrid und Semicarbazid dieselben Produkte wie die Enolform; die Umsetzungen mit Brom, Ammoniak und Semicarbazid verlaufen langsamer als bei dem Isomeren.

Verbindung $C_{29}H_{20}O_2$. *B.* Aus α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien durch Einw. von überschüssigem Brom in Alkohol bei 30° (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2051); entsteht auf gleiche Weise, aber in bedeutend langsamerer Reaktion, aus α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen (D., B., *B.* **52**, 2052). Aus 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyroxoniumperbromid (Syst. No. 2395) durch Einw. von Alkohol bei 30° oder durch Erwärmen mit Wasser in Gegenwart von Äther (D., B., *B.* **52**, 2050). — Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166—167° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Pyridin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Ziemlich beständig gegen Brom und $KMnO_4$. Gibt mit Ferrichlorid in Eisessig ein grünes Eisensalz. Wird durch alkoh. Kalilauge nicht verändert. Reagiert nicht mit Semicarbazid.

Monosemicarbazon $C_{30}H_{25}O_2N_3 = C_{29}H_{22}O(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. *B.* Aus α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen oder α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien und Semicarbazidhydrochlorid in Pyridin (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2052, 2053). — Prismen (aus Benzol). F: 225—226° (Zers.). Sehr wenig löslich.

2. ***1.1.2-Triphenyl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4)*** $C_{29}H_{22}O_2 =$ $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$—$CH\cdot C_6H_5$ / OC—$C(C_6H_5)_2$ *(S. 845)*. Ist als 6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-5.6-dihydro-γ-pyran (Syst. No. 2473) erkannt worden (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 51; ST., ENDLE, *A.* **401**, 272).

3. ***10-Oxo-9-[α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-[α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-anthron-(9)*** $C_{29}H_{22}O_2 =$ $OC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzalacetophenon und Anthron bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin in Methanol (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 287). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 115—116°.

4. 1.1.3.3-Tetrabenzyl-cyclobutandion-(2.4) $C_{32}H_{28}O_2 =$ $(C_6H_5\cdot CH_2)_2C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von Dibenzylmalonsäure mit Thionylchlorid (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2206). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 249—251°. Unter vermindertem Druck sublimierbar. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, Eisessig, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, ziemlich löslich in Chloroform. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge *a.a.a'.a'*-Tetrabenzyl-aceton.

18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2$.

1. ***1.2-Di-α-naphthoyl-benzol*** $C_{28}H_{18}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Di-α-naphthyl-3.4-benzo-furan mit Chromsäure in Eisessig (SEER, DISCHENDORFER, *M.* **34**, 1501). — Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 130—131°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol 1.4-Di-α-naphthyl-phthalazin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

2. ***1.3-Di-α-naphthoyl-benzol*** $C_{28}H_{18}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Isophthalsäuredichlorid, Naphthalin und $AlCl_3$ in CS_2 (SEER, DISCHENDORFER, *M.* **34**, 1498). — Blättchen (aus verd. Pyridin). F: 191°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

3. ***1.4-Di-α-naphthoyl-benzol*** $C_{28}H_{18}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Terephthalsäuredichlorid, Naphthalin und $AlCl_3$ in CS_2 (SEER, DISCHENDORFER, *M.* **34**, 1496). — Blättchen (aus Eisessig). F: 233—234°. Siedet unter 11—20 mm Druck bei 315—330°. Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig, sehr leicht löslich in Benzol, CS_2 und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

4. ***9.10-Dibenzoyl-phenanthren*** $C_{28}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Phenanthren, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in siedendem CS_2 (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 393). — Blättchen (aus Benzol + CS_2). F: 317°. — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 180—190° zu 9.10-Dibenzyl-phenanthren reduziert.

5. ***10.10'-Dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), 9.9'-Dihydro-dianthron*** $C_{28}H_{18}O_2$ (Formel I) bezw. ***10.10'-Dioxy-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-oxy-anthranyl-(9)], Dianthranol*** $C_{28}H_{18}O_2$ (Formel II) *(S. 846)*. Zur Bezeichnung „9.9'-Dihydro-dianthron" vgl. SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1736.

I. II.

a) Ketonform, 9.9'-Dihydro-dianthron, in der Literatur als „Dianthron" und „Dianthranol" bezeichnet (Formel I). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Belichtung alkoh. Lösungen von Anthracen oder 9.10-Dihydro-anthracen bei Luftzutritt (H. MEYER, ECKERT, *M.* **39**, 249, 250). Durch Oxydation von Anthranol (S. 256) mit Ferrichlorid in Alkohol, Kaliumferricyanid in wäßr. Alkali oder Isoamylnitrit in Benzol (K. H. MEYER, *A.* **379**, 58). Durch Kochen von 10-Brom-anthron-(9) mit Kupferpulver in Xylol (K. H. M., *A.* **379**, 63). Bei kurzer Belichtung einer Lösung von Dianthron (S. 458) in Eisessig (H. MEYER, BONDY, ECKERT, *M.* **33**, 1462). — Färbt sich bei 245° dunkel, schmilzt bei 250° (K. H. M., *A.* **379**, 63). — Gibt beim Belichten einer Lösung in siedendem Eisessig Mesonaphthodianthron (S. 463) und Dianthron (S. 458), das bei längerer Belichtungsdauer ebenfalls in Mesonaphthodianthron übergeht (H. M., Bo., E., *M.* **33**, 1463). Dihydrodianthron liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Dianthron (H. M., Bo., E., *M.* **33**, 1449). Zur Oxydation des Dihydrodianthrons durch Amylnitrit in Pyridinlösung (PADOVA, *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 407) vgl. H. M., Bo., E., *M.* **33**, 1448; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 386. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Platinchlorid in Eisessig Anthron (ECKERT,

HOFMANN, *M.* **36**, 502; vgl. BA., MA., *Soc.* **123**, 384). Beim Erhitzen von Dihydrodianthron mit $AlCl_3$ oder mit Schwefelsäure (D: 1,71) entstehen braune Küpenfarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 237751; *C.* **1911** II, 921; *Frdl.* **10**, 690).

b) Enolform, wahres Dianthranol (entsprechend Formel II). *B.* Durch Verseifung des Diacetats (Ergw. Bd. VI, S. 530) mit alkoh. Kalilauge (ECKERT, HOFMANN, *M.* **36**, 501). Zur Bildung durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinkpulver und Natronlauge (H. MEYER, *B.* **42**, 143; *M.* **30**, 166) vgl. KINZLBERGER & Co., D. R. P. 223209; *C.* **1910** II, 348; *Frdl.* **10**, 575. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei Gegenwart von Platinchlorid in Eisessig Dianthranyl (E., H., *M.* **36**, 502).

10.10'-Diimino-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-imino-9.10-dihydro-anthranyl-(9)], Bis-[anthron-(9)-yl-(10)]-diimid bezw. **10.10'-Diamino-dianthranyl-(9.9')** $C_{28}H_{20}N_2$ = $HN:C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CH\cdot HC<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:NH$ (I) bezw. $H_2N\cdot C\left\{^{C_6H_4}_{C_6H_4}\right\}C\cdot C\left\{^{C_6H_4}_{C_6H_4}\right\}C\cdot NH_2$ (II).

a) 10.10'-Diimino-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') (Formel I). Ist im *Hptw. (Bd. VII, S. 475)* als Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ beschrieben. Zur Konstitution vgl. K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *B.* **46**, 29. — *B.* Aus 9-Imino-9.10-dihydro-anthracen durch Oxydation mit Amylnitrit und alkoh. Schwefelsäure (KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 529) oder mit Brom in Alkohol (M., SCH., *B.* **46**, 31). — Krystalle (aus Toluol). F: 204—205° (M., SCH.). — Geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig teilweise, beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge vollständig in 10.10'-Diamino-dianthranyl-(9.9') (s. u.) über (M., SCH.).

b) 10.10'-Diamino-dianthranyl-(9.9') (Formel II) *(S. 847)*. Zur Konstitution vgl. K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *B.* **46**, 29. — *B.* aus 10.10'-Diimino-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') s. o. — Goldgelbe Blättchen (aus Toluol). Sintert bei 324°, F: 334° (M., SCH., *B.* **46**, 32). — Wird beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure nicht verändert.

2.2'-Dichlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), 2.2'-Dichlor-9.9'-dihydro-dianthron bezw. **2.2'-Dichlor-10.10'-dioxy-dianthranyl-(9.9')** $C_{28}H_{16}O_2Cl_2$ = $\left[C_6H_4<^{CO}_{CH}>C_6H_3Cl\right]_2$ (I) bezw. $\left[C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{C}\right\}C_6H_3Cl\right]_2$ (II).

a) Ketonform (Formel I). *B.* Durch Oxydation von 3-Chlor-anthron-(9) mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 862; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2555; vgl. B., WILTSHIRE, *Soc.* **1928**, 1823). — Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). F: 240° (unter Braunfärbung) (E., T.), 270° (Zers.) (B., M.). Schwer löslich in heißem Alkohol (E., T.). — Geht beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in die Enolform (s. u.) über (E., T.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb (E., T.).

b) Enolform (Formel II). *B.* Aus der Ketonform (s. o.) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (E., T., *M.* **39**, 862). — Grüngelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton mit grüner Fluorescenz. Löslich in Alkalilauge mit braunroter Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat 2.2' (oder 2.7')-Dichlor-dianthron (S. 458).

4.4'-Dichlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), 4.4'-Dichlor-9.9'-dihydro-dianthron bezw. **4.4'-Dichlor-10.10'-dioxy-dianthranyl-(9.9')** $C_{28}H_{16}O_2Cl_2$ = $\left[C_6H_4<^{CO}_{CH}>C_6H_3Cl\right]_2$ (I) bezw. $\left[C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{C}\right\}C_6H_3Cl\right]_2$ (II).

a) Ketonform (Formel I). *B.* Durch Oxydation von 1-Chlor-anthron-(9) mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 847; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2553). — Schuppen (aus Eisessig), Krystalle (aus Xylol). Wird bei 270° dunkel (E., T.; B., M.), F: 292° (Zers.) (B., M.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (E., T.). — Geht beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in die Enolform (s. u.) über (E., T.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb (E., T.).

b) Enolform (Formel II). *B.* Aus der Ketonform (s. o.) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (E., T., *M.* **39**, 848). — Grünes Pulver. Leicht löslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat 4.4'-Dichlor-dianthron (S. 458).

1.4.1'.4'-Tetrachlor-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), 1.4.1'.4'-Tetrachlor-9.9'-dihydro-dianthron $C_{28}H_{14}O_2Cl_4$ = $\left[C_6H_4<^{CO}_{CH}>C_6H_2Cl_2\right]_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Dichlor-anthron-(9) mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 850). — Krystalle. F: 250° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol,

leichter in Eisessig. — Gibt mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge ein Enol, das durch Luftsauerstoff oder durch Kaliumpersulfat zu 1.4.1′.4′- (oder 1.4.5′.8′)-Tetrachlor-dianthron (S. 458) oxydiert wird. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1.5.1′.5′-Tetrachlor-10.10′-dioxo-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′), 1.5.1′.5′-Tetrachlor-9.9′-dihydro-dianthron $C_{28}H_{14}O_2Cl_4 = \left[C_6H_3Cl<{CO \atop CH}>C_6H_3Cl\right]_2$.

B. Durch Oxydation von 1.5-Dichlor-anthron-(9) mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung (Eckert, Tomaschek, *M.* **39**, 852; Barnett, Matthews, *Soc.* **123**, 2555). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 304—305° (Zers.) (B., M.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (E., T.). — Gibt bei der Enolisierung und nachfolgenden Oxydation mit Kaliumpersulfat 1.5.1′.5′ (oder 1.5.4′.8′)-Tetrachlor-dianthron (S. 459) (E., T.).

4.5.4′.5′-Tetrachlor-10.10′-dioxo-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′), 4.5.4′.5′-Tetrachlor-9.9′-dihydro-dianthron $C_{28}H_{14}O_2Cl_4 = \left[C_6H_3Cl<{CO \atop CH}>C_6H_3Cl\right]_2$.

B. Durch Oxydation von 1.8-Dichlor-anthron-(9) mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lösung (Eckert, Tomaschek, *M.* **39**, 854; Barnett, Matthews, *Soc.* **123**, 2556). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 325° (B., M.). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Eisessig (E., T.). — Liefert bei der Enolisierung und nachfolgenden Oxydation mit Kaliumpersulfat 4.5.4′.5′-Tetrachlor-dianthron (S. 459) (E., T.).

9-Brom-10.10′-dioxo-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′), 9-Brom-9.9′-dihydro-dianthron $C_{28}H_{17}O_2Br = OC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CBr\cdot HC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$. *B.* Aus 10-Brom-anthron-(9) und Ammoniak in Benzol (K. H. Meyer, Sander, *A.* **396**, 143). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Xylol). F: 187°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Kupferpulver in Xylol in Dianthron (S. 458) über.

6. ***α.β-Dioxo-α.β-difluorenyl-(9)-äthan, Difluorenyl-(9.9′)-diketon, Bis-diphenylen-diacetyl*** $C_{28}H_{18}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH<{C_6H_4 \atop C_6H_4}$.

α.β-Dioxo-α.β-bis-[9-chlor-fluorenyl-(9)]-äthan, 9.9′-Dichlor-difluorenyl-(9.9′)-diketon, Bis-diphenylen-dichlor-diacetyl $C_{28}H_{16}O_2Cl_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>CCl\cdot CO\cdot CO\cdot CCl<{C_6H_4 \atop C_6H_4}$.
B. Aus 9-Diazo-fluoren (S. 252) und Oxalylchlorid in Benzol unter Eiskühlung (Staudinger, Gaule, *B.* **49**, 1959). — Prismen (aus Benzol). F: 190—191°.

α.β-Dioxo-α.β-bis-[9-brom-fluorenyl-(9)]-äthan, 9.9′-Dibrom-difluorenyl-(9.9′)-diketon, Bis-diphenylen-dibrom-diacetyl $C_{28}H_{16}O_2Br_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>CBr\cdot CO\cdot CO\cdot CBr<{C_6H_4 \atop C_6H_4}$.
B. Aus 9-Diazo-fluoren (S. 252) und Oxalylbromid in Benzol unter Kühlung (Staudinger, Gaule, *B.* **49**, 1960). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 203—204°.

7. ***9.9′-Diformyl-difluorenyl-(9.9′), α.α′-Bis-diphenylen-succindialdehyd*** $C_{28}H_{18}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>C(CHO)\cdot(OHC)C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Durch Oxydation von 9-Formyl-fluoren mit Eisenchlorid oder Kupferacetat in Alkohol, besser mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung (Wislicenus, Russ, *B.* **43**, 2733). — Prismen (aus Eisessig). F: 215—216°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Zinkspänen und Eisessig 9-Formyl-fluoren. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Difluorenyl-(9.9′) und Kaliumformiat.

2. 1.1-Diphenyl-2-styryl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4)(?) $C_{31}H_{24}O_2 =$ $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC—CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $(C_6H_5)_2C—CO$ (?) *(S. 848)*. Ist auf Grund der Arbeit von Staudinger, Endle (*A.* **401**, 263) als $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\cdot CH:C\cdot C_6H_5$ / $(C_6H_5)_2C\cdot CO\cdot O$ zu formulieren.

3. γ.ϑ-Dioxo-α.ε.ζ.κ-tetraphenyl-α.ι-decadien(?), β.γ-Diphenyl-α.δ-dicinnamoyl-butan(?) $C_{34}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Neben Dibenzylaceton und γ.ϑ-Dioxo-α.ε.ζ.κ-tetraphenyl-decan bei der Reduktion von Dibenzalaceton mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3719). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 207—208°. Schwer löslich in warmem Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{16}O_2$.

1. ***Dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10'), Dianthrachinon, Dianthron, Bianthron*** $C_{28}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 848*). Zur Bezeichnung „Dianthron" vgl. SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1736. — *B.* {Aus wahrem Dianthranol .... (H. MEYER, *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 174}; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 223210; *C.* **1910** II, 348; *Frdl.* **10**, 576). Durch Oxydation von 9.9'-Dihydro-dianthron mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (H. MEYER, BONDY, ECKERT, *M.* **33**, 1450). Zur Bildung durch Oxydation von 9.9'-Dihydro-dianthron mit Amylnitrit in Pyridinlösung (PADOVA, *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 407) vgl. H. M., B., E., *M.* **33**, 1448; BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 386. Aus 9-Brom-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Kupferpulver in Xylol (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 144). — Citronengelbe, kompakte Krystalle (K. & Co.; H. M., B., E.). Färbt sich gegen 300° dunkel, schmilzt erst bei viel höherer Temperatur (K. & Co.). — Gibt beim Belichten einer Lösung in siedendem Eisessig 9.9'-Dihydro-dianthron, das bei längerer Einw. des Lichts in Mesonaphthodianthron (S. 463) übergeht; daneben erhält man etwas Anthrachinon und geringe Mengen eines bei 62—63° schmelzenden Kohlenwasserstoffs (Hexahydroanthracen?) (H. M., B., E., *M.* **33**, 1451, 1461). Bei der Belichtung einer Lösung in siedendem Acetanhydrid entsteht Dianthranoldiacetat (Ergw. Bd. VI, S. 530) (H. M., B., E., *M.* **33**, 1463). Dianthron gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$, $FeCl_3$ oder $SbCl_5$ in Nitrobenzol braune Küpenfarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 237751; *C.* **1911** II, 921; *Frdl.* **10**, 690).

2.2' (oder 2.7')-Dichlor-dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10'), 2.2' (oder 2.7')-Dichlor-dianthron $C_{28}H_{14}O_2Cl_2 = \left[C_6H_4<\overset{CO}{\underset{\ddot{C}}{}}>C_6H_3Cl\right]_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.2'-Dichlor-10.10'-dioxy-dianthranyl-(9.9') (S. 456) mit Kaliumpersulfat (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 864)[1]. — Gelbe Krystalle (aus Xylol). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich löslich in heißem Xylol, Chlorbenzol und Eisessig. Die Lösung in heißem Xylol ist grün. Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: E., T., *M.* **39**, 857. — Bei Belichtung einer Lösung in Benzol entsteht 2.2'-(oder 2.7')-Dichlor-mesonaphthodianthron (S. 463).

4.4'-Dichlor-dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10'), 4.4'-Dichlor-dianthron $C_{28}H_{14}O_2Cl_2 = \left[C_6H_4<\overset{CO}{\underset{\ddot{C}}{}}>C_6H_3Cl\right]_2$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dichlor-10.10'-dioxy-dianthranyl-(9.9') (S. 456) mit Kaliumpersulfat (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 848). — Grüngelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 857. — Gibt bei Belichtung einer Lösung in Xylol 4.4'-Dichlor-mesonaphthodianthron (S. 463).

1.4.1'.4' (oder 1.4.5'.8')-Tetrachlor-dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10'), 1.4.1'.4' (oder 1.4.5'.8')-Tetrachlor-dianthron $C_{28}H_{12}O_2Cl_4 = \left[C_6H_4<\overset{CO}{\underset{\ddot{C}}{}}>C_6H_2Cl_2\right]_2$. *B.* Aus 1.4.1'.4'-Tetrachlor-9.9'-dihydro-dianthron (S. 456) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Oxydation des entstandenen Enols mit Luftsauerstoff oder mit Kaliumpersulfat (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 850). — Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol und Chlorbenzol. Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: E., T., *M.* **39**, 859. — Bleibt bei Belichtung in Xylol oder Nitrobenzol unverändert; bei monatelanger Belichtung in konz. Schwefelsäure werden ca. 2 Atome Chlor abgespalten.

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. BARNETT, WILTSHIRE, *Soc.* **1928**, 1823.

1.5.1'.5' (oder 1.5.4'.8')-Tetrachlor-dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10'), 1.5.1'.5' (oder 1.5.4'.8') - Tetrachlor - dianthron $C_{28}H_{12}O_2Cl_4 = \left[C_6H_3Cl<^{CO}_{\ddot{C}}>C_6H_3Cl\right]_2$. *B.* Aus 1.5.1'.5'-Tetrachlor-9.9'-dihydro-dianthron (S. 457) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Oxydation des entstandenen Enols mit Kaliumpersulfat (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 852). — Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol, Chlorbenzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 859. — Bei monatelangem Belichten der schwefelsauren Lösung entsteht ein Dichlormesonaphthodianthron.

4.5.4'.5' - Tetrachlor - dianthranyl - (9.9') - chinon - (10.10'), 4.5.4'.5' - Tetrachlor - dianthron $C_{28}H_{12}O_2Cl_4 = \left[C_6H_3Cl<^{CO}_{\ddot{C}}>C_6H_3Cl\right]_2$. *B.* Aus 4.5.4'.5'-Tetrachlor-9.9'-dihydro-dianthron (S. 457) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Oxydation des entstandenen Enols mit Kaliumpersulfat (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 854). — Schwach gelbe Krystalle. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Chlorbenzol und Xylol. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 859. — Beim Belichten der Lösung in Nitrobenzol entsteht 4.5.4'.5'-Tetrachlormesonaphthodianthron (S. 463).

2. Dioxo-diphenyl-truxan, Diphenyltruxon $C_{30}H_{20}O_2$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot CH\text{———}CO \\ \quad | \qquad\qquad\qquad | \\ CO\text{—}CH\text{———}C(C_6H_5)\cdot C_6H_4 \end{array}$$

a) ***Höherschmelzendes Diphenyltruxon, α-Diphenyltruxon*** $C_{30}H_{20}O_2$ = $C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot CH$—$CO$ / CO—CH—$C(C_6H_5)\cdot C_6H_4$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1261. — *B.* Neben γ-Diphenyltruxon (s. u.) durch Einw. von eiskalter rauchender Schwefelsäure auf β-Phenyl-zimtsäure oder auf β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure (ST., F., *B.* **52**, 1265). Neben γ-Diphenyltruxon und geringen Mengen 1-Phenyl-inden-(1)-on-(3) durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (DE FAZI, *G.* **49** II, 260). Aus γ-Diphenyltruxon durch Erhitzen auf 225° (ST., F., *B.* **52**, 1266). — Säulen (aus Aceton) oder Platten (aus Essigester). F: 253° (ST., F.), 252—253° (DE F.). 100 g Aceton lösen bei 20° 0,91 g; löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin (ST., F.). Löslich in alkoh. Natronlauge mit gelber Farbe (ST., F.). — Ist in neutraler Lösung beständig, in alkal. Lösung unbeständig gegen Permanganat (ST., F.). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in essigsaurer Lösung ein Dioxydiphenyltruxan, das bis 275° nicht schmilzt (DE F.), mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ein Dioxydiphenyltruxan vom Schmelzpunkt 234,5° (F., ST., *B.* **52**, 1269). Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat-Lösung auf 200° α-Diphenyltruxan (Ergw. Bd. V, S. 384) (ST., F., *B.* **52**, 1271). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 153—154° (ST., F., *B.* **52**, 1269).

Monoxim $C_{30}H_{21}O_2N = C_{30}H_{20}O{:}N\cdot OH$. *B.* Aus α-Diphenyltruxon und etwas mehr als 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1267). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 273,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 100° α-Diphenyltruxon; bei Gegenwart von Salzsäure entsteht eine bei 90° schmelzende Verbindung (Isoxim?) (ST., F., *B.* **52**, 1268).

Methyläther des Monoxims $C_{31}H_{23}O_2N = C_{30}H_{20}O{:}N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monoxim und Dimethylsulfat (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1267). — Nadeln. F: 208°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Dioxim $C_{30}H_{22}O_2N_2 = C_{30}H_{20}({:}N\cdot OH)_2$. *B.* Man kocht α-Diphenyltruxon eine Woche mit überschüssigem Hydroxylamin in Alkohol (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1267). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 262°. Leicht löslich in Äther, Essigsäure und Aceton, löslich in heißem Benzol, Chloroform und Alkohol.

b) ***Niedrigerschmelzendes Diphenyltruxon, γ-Diphenyltruxon*** $C_{30}H_{20}O_2$ = $C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot CH$—$CO$ / CO—CH—$C(C_6H_5)\cdot C_6H_4$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1261. — *B.* s. o. bei α-Diphenyltruxon. — Säulen (aus Alkohol, Aceton oder Essigester). F: 224° (ST., F., *B.* **52**, 1266), 209—211° (DE FAZI, *G.* **49** II, 261). 100 g Aceton lösen bei 20° 2,1 g (ST., F.). — Lagert sich beim mehrstündigen Erhitzen auf 225° in α-Diphenyltruxon um

(St., F.). Beständig gegen Permanganat (St., F.). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Alkohol Dioxydiphenyltruxan vom Schmelzpunkt 234,5° (Ergw. Bd. VI, S. 529) (St., F.). Reaktion mit Hydrazinhydrat s. u. beim Dihydrazon. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 128—129° (St., F., *B.* **52**, 1269).

Monoxim $C_{30}H_{21}O_2N = C_{30}H_{20}O:N\cdot OH$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von 1 g γ-Diphenyltruxon mit 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 1—2 Tropfen konz. Salzsäure in Alkohol oder durch 12-stdg. Einw. einer alkoholisch-alkalischen Hydroxylamin-Lösung auf γ-Diphenyltruxon bei gewöhnlicher Temperatur (Stoermer, Foerster, *B.* **52**, 1268). — Nadeln (aus Aceton). F: 235°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° γ-Diphenyltruxon.

Methyläther des Monoxims $C_{31}H_{23}O_2N = C_{30}H_{20}O:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monoxim und Dimethylsulfat (Stoermer, Foerster, *B.* **52**, 1268). — Krystalle. F: 170°.

Dioxim $C_{30}H_{22}O_2N_2 = C_{30}H_{20}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Durch 50—60-stdg. Kochen von 3 g γ-Diphenyltruxon mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,6 g Kaliumhydroxyd in alkoh. Lösung (Stoermer, Foerster, *B.* **52**, 1268). — Nadeln (aus Aceton). F: 270,5—271°. Löslich in heißem Aceton, Benzol, Äther und heißer Essigsäure, schwer löslich in heißem Alkohol.

Dihydrazon $C_{30}H_{24}N_4 = C_{30}H_{20}(:N\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Diphenyltruxon mit Hydrazinhydrat und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 200° (Stoermer, Foerster, *B.* **52**, 1271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 254°. — Gibt beim weiteren Erhitzen mit Hydrazinhydrat und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 200° α-Diphenyltruxan und wenig γ-Diphenyltruxan (Ergw. Bd. V, S. 384).

3. 1.3-Diphenyl-2.4-dicinnamoyl-cyclobutan $C_{34}H_{28}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot HC{<}{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}{>}CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Belichten einer mit Uranylchlorid versetzten Lösung von Dibenzalaceton in Eisessig (Praetorius, Korn, *B.* **43**, 2744). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 245° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Dibenzalaceton. Wird durch CrO_3 in Eisessig zu α-Truxillsäure, Benzoesäure und CO_2 oxydiert. Addiert Brom in Chloroform-Lösung.

4. 1-Methyl-7-isopropyl-9.10-bis-[α-acetyl-benzal]-9.10-dihydrophenanthren $C_{36}H_{32}O_2$ = $${CH_3\cdot C_6H_3\cdot C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \atop (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\cdot C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3}$$ *B.* Aus Retenchinon und 2 Mol Phenylaceton in Gegenwart von 30%iger Kalilauge, neben anderen Verbindungen (Heiduschka, Khudadad, *Ar.* **251**, 429). — Rötliche Krystalle (aus Äther + Methanol). Erweicht bei 198°, F: 200—202° unter Braunfärbung. Leicht löslich in Benzol, Essigester, heißem Alkohol und warmem Äther, sehr wenig in Methanol und Ligroin.

20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2$.

1. 1.9.1'.9'-Benzdianthron, Mesobenzdianthron, Helianthron $C_{28}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (im *Hptw., S. 849,* als Verbindung $C_{28}H_{14}O_2$ bezeichnet). Stellungsbezeichnung in den von „Mesobenzdianthron“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel (vgl. Scholl, Mansfeld, *B.* **43**, 1735). — *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Dianthrachinonyl durch Einw. saurer oder alkalischer Reduktionsmittel, am besten durch Erwärmen mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure auf 40—50° (Scholl, Mansfeld, *B.* **43**, 1741; vgl. Sch., D. R. P. 190799, 197933; *C.* **1908** I, 568, 1865; *Frdl.* **9**, 800, 802). — *Darst.* Man erhitzt α-Jod-anthrachinon mit Kupferpulver und behandelt das Reaktionsgemisch bei 40—50° mit konz. Schwefelsäure (Sch., Ma., *B.* **43**, 1742). — Stahlblaue Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich bei 250° langsam (Sch., Ma.). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber bis braungelber Farbe und grüner Fluorescenz (Sch., Ma.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (Sch., Ma.); Absorptionsspektrum der Lösung: H. Meyer, Bondy, Eckert, *M.* **33**, 1467. — Gibt beim Belichten einer Lösung in Eisessig Mesonaphthodianthron (S. 463) und ein in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe lösliches

Reduktionsprodukt (MEY., B., E., *M.* **33**, 1465); Mesonaphthodianthron entsteht auch bei der Oxydation von Helianthron mit der berechneten Menge Chromschwefelsäure oder beim Erhitzen von Helianthron mit $AlCl_3$ auf 140° (SCH., MA., *B.* **43**, 1745; vgl. SCH., *M.* **34**, 975). Helianthron liefert mit Zinkstaub und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur das Diacetat der Verbindung $C_{28}H_{16}O_2$ (Formel I) (Ergw. Bd. VI, S. 531), bei 4-stdg. Kochen und nachfolgendem Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_{28}H_{18}O_2$ (Formel II) (Ergw. Bd. VI, S. 530), bei 30-stdg. Kochen und nachfolgendem Verseifen

I. II. III.

mit methylalkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_{28}H_{20}O_2$ (Formel III) (Ergw. Bd. VI, S. 529) (POTSCHIWAUSCHEG, *B.* **43**, 1746). Die grüne Hydrosulfitküpe (vgl. SCH., D. R. P. 195076; *C.* **1908** I, 1104; *Frdl.* **9**, 802) liefert mit p-Brom-benzoylchlorid das Bis-p-brom-benzoat der Verbindung $C_{28}H_{16}O_2$ (Formel I) (Syst. No. 938) (SCH., MA., *B.* **43**, 1744). Helianthron gibt beim Erhitzen mit Brom auf 100° im Rohr x.x.x.x-Tetrabrom-meso-benzdianthron (SCH., MA., *B.* **43**, 1743). Liefert mit rauchender Schwefelsäure (8% SO_3) bei 150° schwer lösliche, gelbe Sulfonsäuren (SCH., MA., *B.* **43**, 1743).

3.3'-Dichlor-mesobenzdianthron $C_{28}H_{12}O_2Cl_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1') mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40° (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 860). — Dunkelorangegelbe Krystalle (aus Chlorbenzol oder Xylol). Leicht löslich in heißem Chlorbenzol und Xylol, schwerer in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 863. — Gibt beim Belichten der Lösung in Xylol 3.3'-Dichlor-mesonaphthodianthron (S. 463).

4.4'-Dichlor-mesobenzdianthron $C_{28}H_{12}O_2Cl_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1') mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40° (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 844). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Chlorbenzol und Xylol. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure ist sehr lichtempfindlich. Beim Belichten der Lösung in Nitrobenzol entsteht 4.4'-Dichlor-mesonaphthodianthron (S. 463).

3.3'-Dibrom-mesobenzdianthron $C_{28}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dibrom-dianthrachinonyl-(1.1') mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40° (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 856). — Rotgelbe Krystalle. Schwer löslich in Xylol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 863. — Beim Belichten der Lösung in siedendem Xylol entsteht 3.3'-Dibrom-mesonaphthodianthron (S. 463).

x.x.x.x-Tetrabrom-mesobenzdianthron $C_{28}H_{10}O_2Br_4$. *B.* Aus Mesobenzdianthron und 10 Tln. Brom bei 100° im Rohr (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1743). Durch Reduktion von x.x.x.x-Tetrabrom-dianthrachinonyl-(1.1') mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40—50° (SCH., D. R. P. 190799; *C.* **1908** I, 568; *Frdl.* **9**, 800; SCH., M.). — Gelbbraune Nadeln (aus Chinolin). Löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit gelbbrauner, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Gibt eine grüne Küpe, aus der Baumwolle goldgelb gefärbt wird.

2. 3.8-Dibenzoyl-pyren[1] $C_{30}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Benzoyl-pyren und 3.5.8-Tribenzoyl-pyren aus Pyren und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682; SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 162). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158—160° (SCH., S.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in siedendem Eisessig etwas Pyrenchinon. Gibt mit $AlCl_3$ bei raschem Erhitzen auf 160° Pyranthron (S. 463); bei langsamem Erhitzen werden die Benzoylgruppen abgespalten. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

[1]) Bezifferung von Pyren s. S. 305 Anm.

3. **1.4-Bis-[4-phenyl-benzoyl]-benzol, p-Phenylen-bis-diphenylyl-keton** $C_{32}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Terephthalsäuredichlorid, Diphenyl und $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (SCHLENK, BRAUNS, *B.* **46**, 4063). — Nicht ganz rein erhalten. Blättchen (aus Nitrobenzol oder Äthylenbromid). Sintert bei 280°, F: 285°. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid ω.ω'-Diphenyl-ω.ω'-bis-diphenylyl-p-xylylenglykol.

4. **α.ε-Dioxo-α.β.γ.δ.ε-pentaphenyl-pentan, α.β.γ-Triphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan, Benzaldidesoxybenzoin, Benzamaron** $C_{35}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ *(S. 849).* {Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung entsteht Amarsäure .... *J.* **1877**, 712}; vgl. MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 232).

Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$ *(S. 849).* Ist als δ-Oxy-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure vom Schmelzpunkt 140—145° (Zers.) (Syst. No. 1093) erkannt worden (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 242).

Amarsäureanhydrid $C_{23}H_{20}O_2$ *(S. 850).* Ist als β.γ.δ-Triphenyl-δ-valerolacton vom Schmelzpunkt 141° (Syst. No. 2471) erkannt worden (M., *J. pr.* [2] **97**, 242).

α-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{20}O_3$ *(S. 850).* Ist als β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 173° (Syst. No. 1303) erkannt worden (M., *J. pr.* [2] **97**, 245).

β-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{20}O_3$ *(S. 850).* Ist als β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 240—241° (Syst. No. 1303) erkannt worden (M., *J. pr.* [2] **97**, 238).

Anhydrid der β-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{18}O_2$ *(S. 850).* Ist als 6-Oxo-2.3.4-triphenyl-5.6-dihydro-γ-pyran (Syst. No. 2472) erkannt worden (M., *J. pr.* [2] **97**, 240).

Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$(?) *(S. 850).* Ist als β.γ.δ-Triphenyl-δ-valerolacton $C_{23}H_{20}O_2$ vom Schmelzpunkt 171—172° (Syst. No. 2471) erkannt worden (M., *J. pr.* [2] **97**, 244).

Dimethylamarsäure $C_{25}H_{24}O_3$ *(S. 850).* Ist als δ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 1093) erkannt worden (M., *J. pr.* [2] **97**, 242).

Anhydrid der Dimethylamarsäure $C_{25}H_{24}O_2$ *(S. 850).* Ist als α.α-Dimethyl-β.γ.δ-triphenyl-δ-valerolacton anzusehen (vgl. M., *J. pr.* [2] **97**, 233).

Bei den folgenden Verbindungen ist es ungewiß, ob sie sterisch zum Benzamaron (s. o.) oder zum Isobenzamaron (Hptw. S. 851) gehören.

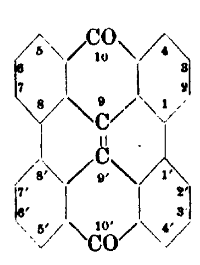
α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[2-nitro-phenyl]-pentan, [2-Nitro-benzal]-didesoxybenzoin, o-Nitro-benzamaron $C_{35}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 2 Mol Desoxybenzoin und 1 Mol o-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Kalilauge (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 267). Aus den beiden ms-[2-Nitro-benzal]-desoxybenzoinen und Desoxybenzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung (ST., W., *A.* **374**, 268). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 237—238°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Aceton, leicht in heißem Eisessig.

α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-pentan, [3-Nitro-benzal]-didesoxybenzoin, m-Nitro-benzamaron $C_{35}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ *(S. 851).* *B.* Aus den drei ms-[3-Nitro-benzal]-desoxybenzoinen und Desoxybenzoin in Natriumäthylat-Lösung (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 281). — F: 220—221°.

α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-pentan, [4-Nitro-benzal]-didesoxybenzoin, p-Nitro-benzamaron $C_{35}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Desoxybenzoin in alkoh. Kalilauge (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 274). Aus den drei ms-[4-Nitro-benzal]-desoxybenzoinen und Desoxybenzoin in Natriumäthylat-Lösung (ST., W., *A.* **374**, 273). — Krystalle (aus Alkohol). F: 236—237°.

5. **α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-p-tolyl-pentan, α.γ-Diphenyl-β-p-tolyl-α.γ-dibenzoyl-propan, p-Methyl-benzamaron** $C_{36}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Desoxybenzoin und p-Toluylaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (DAS, GHOSH, *Soc.* **115**, 820). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Essigsäure). F: 233—234°.

21. Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-44}O_2$.



1.8.9.1'.8'.9'-Naphthodianthron, Mesonaphthodianthron $C_{28}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesobenzdianthron (S. 460) durch Oxydation mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromschwefelsäure (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1745), durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140—145° (SCH., M.; vgl. SCH., *M.* **34**, 975) oder durch Belichten einer Lösung in Eisessig (H. MEYER, BONDY, ECKERT, *M.* **33**, 1465). Aus Dihydrodianthron (S. 455) und Dianthron (S. 458) beim Belichten der Lösungen in Eisessig (M., B., E., *M.* **33**, 1451, 1462). Aus Dianthrachinonyl-(1.1') durch Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck (SCH., *B.* **52**, 1835). — Citronengelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Schmilzt nicht bis 550° (SCH., *B.* **52**, 1835). Löslich in heißem Nitrobenzol und Chinolin, sehr wenig löslich oder unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln (M., B., E., *M.* **33**, 1452). Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz; Absorptionsspektrum der Lösung: M., B., E., *M.* **33**, 1466. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Anthrachinon (M., B., E., *M.* **33**, 1452). Liefert bei der Zinkstaubdestillation je nach der Temperatur Anthracen und etwas Dihydroanthracen oder (bei 250—300°) Anthrachinon (M., B., E., *M.* **33**, 1452). Wird durch alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung nur sehr schwer verküpt; aus der mit Zinkstaub und alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung erhältlichen orangefarbigen Küpe wird Baumwolle gelb gefärbt (M., B., E., *M.* **33**, 1452; vgl. SCH., M.).

2.2' (oder 2.7')-Dichlor-mesonaphthodianthron $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$. *B.* Durch Belichten einer Lösung von 2.2' (oder 2.7')-Dichlor-dianthron (S. 458) in Benzol (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 864). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 853.

3.3'-Dichlor-mesonaphthodianthron $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$. *B.* Durch Belichten einer Lösung von 3.3'-Dichlor-mesobenzdianthron (S. 461) in Xylol (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 861). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in kaltem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 846.

4.4'-Dichlor-mesonaphthodianthron $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$. *B.* Durch Belichten einer Lösung von 4.4'-Dichlor-mesobenzdianthron (S. 461) in Nitrobenzol (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 845) oder von 4.4'-Dichlor-dianthron (S. 458) in Xylol (E., T., *M.* **39**, 848). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 846.

4.5.4'.5'-Tetrachlor-mesonaphthodianthron $C_{28}H_8O_2Cl_4$. *B.* Durch Belichten einer Lösung von 4.5.4'.5'-Tetrachlor-dianthron (S. 459) in Nitrobenzol (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 856). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in heißem Nitrobenzol. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 853.

3.3'-Dibrom-mesonaphthodianthron $C_{28}H_{10}O_2Br_2$. *B.* Durch Belichten einer Lösung von 3.3'-Dibrom-mesobenzdianthron (S. 461) in siedendem Xylol (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 858). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: E., T., *M.* **39**, 846.

22. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2$.

1. Pyranthron (Indanthren-Goldorange G; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1245) $C_{30}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 851*). *B.* Aus 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') beim Erhitzen für sich auf 350—380° (BASF, D. R. P. 175067; *C.* **1906** II, 1537; *Frdl.* **8**, 356; SCHOLL, *B.* **43**, 349), mit Wasser auf 250—280° (BASF, D. R. P. 212019; *C.* **1909** II, 488; *Frdl.* **9**, 797) oder mit $ZnCl_2$ auf 280° (BASF, D. R. P. 175067; SCH.), durch Behandeln mit Ätzkali und Alkohol und nachfolgende Luftoxydation (BASF, D. R. P. 175067; SCH.; BASF, D. R. P. 287270; *C.* **1915** II, 935; *Frdl.* **12**, 431) oder

durch Kochen mit 50%iger wäßriger Kalilauge (BASF, D. R. P. 175067). Aus Dianthrachinonyl-(1.1')-dialdehyd-(2.2') durch Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und nachfolgende Luftoxydation oder durch Erwärmen mit Zinkstaub und Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 238980; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 688). Man bringt ein Gemisch von 1 Tl. 3.8-Dibenzoyl-pyren (S. 461) und 8 Tln. $AlCl_3$ in ein auf 155—160° geheiztes Bad und hält 1 Stde. auf dieser Temperatur (SCH., D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682; SCH., SEER, *A.* **394**, 164). Beim Erhitzen von 3.5.8-Tribenzoyl-pyren mit $AlCl_3$ auf 165—170° (SCH., S.). — *Darst.* Man erhitzt 15 g 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') mit 225 g gepulvertem Ätzkali und 255 g Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß auf 140—145°, verdünnt mit $1^1/_2$ l Wasser und bläst in die siedende Flüssigkeit Luft ein, bis sie entfärbt und der Niederschlag braun bis orangefarben geworden ist; Ausbeute quantitativ (SCH., *B.* **43**, 349). — Rotgelbe bis rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Verkohlt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (SCH., *B.* **43**, 350). Löslich in 850 Tln. siedendem Nitrobenzol, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (SCH., *B.* **43**, 350). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 165—175° Pyranthren (Ergw. Bd. V, S. 389) (SCH., *B.* **43**, 352). Bildet mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung sowie mit Zinkstaub und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur eine kirschrote, in der Hitze eine fuchsinrote Küpe (SCH., *B.* **44**, 1448; vgl. a. SCHOLL, TÄNZER, *A.* **433**, 169 Anm. 3). Absorptionsspektrum der fuchsinroten Küpe: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. Die fuchsinrote Küpe liefert mit p-Brom-benzoylchlorid Bis-[p-brom-benzoyloxy]-pyranthren (Syst. No. 938) (SCH., *B.* **43**, 351). Färberisches Verhalten der beiden Küpen: SCH., *B.* **44**, 1451. Überführung von Pyranthron in Chlorderivate: BASF, D. R. P. 186596, 218162; *C.* **1907** II, 1133; **1910** I, 704; *Frdl.* **9**, 798, 799; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1244 (Indanthrengoldorange R). Durch Einw. von Brom auf Pyranthron bei 100° im Rohr (SCHOLL, *B.* **43**, 352; *M.* **39**, 231) oder in siedender Nitrobenzol-Lösung (BASF, D. R. P. 218162) bei 100° entsteht Dibrompyranthron (Indanthrenorange 4 R; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1246). Überführung von Pyranthron in stickstoffhaltige Küpenfarbstoffe durch Nitrierung und nachfolgende Reduktion: BAYER & Co., D. R. P. 220580; *C.* **1910** I, 1471; *Frdl.* **9**, 800; BASF, D. R. P. 268504; *C.* **1914** I, 205; *Frdl.* **11**, 711; durch Nitrierung, Reduktion und Benzoylierung: B. & Co., D. R. P. 227398; *C.* **1910** II, 1424; *Frdl.* **10**, 644. — Die Lösung von Pyranthron in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau (BASF, D. R. P. 175067) und wird auf Zusatz von etwas Wasser rotviolett (SCH., *B.* **43**, 350).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{32}H_{18}O_2$.

1. **„*Bz.Bz'-Dimethyl-pyranthron*"** $C_{32}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Diäthyl-dianthrachinonyl-(1.1') durch Erhitzen mit KOH, Alkohol und etwas Natriumacetat auf 260° und Einblasen von Luft in die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 697). — Braune Flocken. Schmilzt weit oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine tiefviolette Küpe, aus der Baumwolle braungelb gefärbt wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

CO, C, C·CH_3, CH_3·C, C, CO

2. **„*4.4'-Dimethyl-pyranthron*"** $C_{32}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dianthrachinonyl-(1.1') durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 135° und Einblasen von Luft in die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes (SCHOLL, *B.* **43**, 355). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor bei 165—175° Dimethylpyranthren (Ergw. Bd. V, S. 390). Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine purpurrote Küpe, aus der Baumwolle goldgelb gefärbt wird.

CH_3, CO, C, CH, HC, C, CO, CH_3

3. Dioxo-Verbindungen $C_{34}H_{22}O_2$.

1. **4.4'-*Dibenzoyl-dinaphthyl-(1.1')*** $C_{34}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1'), Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 171). Aus Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid, Benzol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 70—75° (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 89). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147° (S., SCH.). — Gibt mit $AlCl_3$ bei 95—100° Violanthron (S. 466) (SCH., S.; S., SCH.; SCH., D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (S., SCH.).

C_6H_5·CO·, ·CO·C_6H_5

2. ***5.5'-Dibenzoyl-dinaphthyl-(1.1')*** $C_{34}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(5.5')-dichlorid, Benzol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 70—80° (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 94). — Blättchen (aus wäßr. Pyridin). F: 248—250°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, leicht in Pyridin. — Verhalten gegen alkoh. Kalilauge bei 140°: S., SCH. Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 145° und Destillieren des Reaktionsproduktes neben anderen Produkten Benzanthron. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot$ [Formel] $\cdot CO \cdot C_6H_5$

3. ***„Bz.Bz'-Diäthyl-pyranthron"*** $C_{34}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Dipropyl-dianthrachinonyl-(1.1') durch Erhitzen mit KOH und Alkohol auf 250—260° und Einblasen von Luft in die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 704). — Gelbbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Aus der tiefrotvioletten Hydrosulfitküpe wird Baumwolle gelborange gefärbt.

[Formel: CO, $C \cdot C_2H_5$, $C_2H_5 \cdot C$, CO]

23. Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-48}O_2$.

3.9-Dibenzoyl-perylen $C_{34}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ZINKE, LINNER, WOLFBAUER, *B.* **58**, 325. — *B.* Aus Perylen (Ergw. Bd. V, S. 363), Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK, *B.* **43**, 2208; Z., L., Wo., *B.* **58**, 326). — Gelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 293° (Z., L., Wo.), 280—285° (SCH., S., WEI.). Die Lösung in Xylol fluoresciert grün (SCH., S., WEI.).

$C_6H_5 \cdot CO \cdot$ [Formel] $\cdot CO \cdot C_6H_5$

24. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-52}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{34}H_{16}O_2$.

1. ***Isoviolanthron, „Isodibenzanthron"*** (Indanthrenviolett R extra; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1264) $C_{34}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 128; ZINKE, LINNER, WOLFBAUER, *B.* **58**, 323. — *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Natriumäthylat-Lösung auf x-Chlor-benzanthron (aus Benzanthron, *Hptw. Bd. VII, S. 519)*, auf x-Brom-benzanthron oder auf x.x-Dibrom-benzanthron *(Hptw. Bd. VII, S. 519)* bei 110—150° (BASF, D. R. P. 194252; *C.* **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 826). — Dunkelviolettes Pulver. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe und braunroter Fluorescenz. — Gibt eine blaue Hydrosulfitküpe, aus der Baumwolle rötlichviolett gefärbt wird (BASF, D. R. P. 194252). Liefert mit Chlor oder Sulfurylchlorid in Nitrobenzol bei 50—60° Dichlorisoviolanthron, mit Brom bei 150° unter Druck oder in siedendem Nitrobenzol Dibromisoviolanthron (BASF, D. R. P. 217570; *C.* **1910** I, 590; *Frdl.* **9**, 827). Gibt mit konz. Salpetersäure in Nitrobenzol oder konz. Schwefelsäure bei 50—60° eine Nitroverbindung, die Baumwolle aus der blauen Küpe grünlichblau färbt (BASF, D. R. P. 234749; *C.* **1911** I, 1770; *Frdl.* **10**, 686); das aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Natriumsulfid erhaltene Aminoderivat ist ebenfalls ein grünlichblauer Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 234749) und liefert bei der Umsetzung mit Äthyljodid, Benzylchlorid oder Formaldehyd violette Küpenfarbstoffe (BASF, D. R. P. 267418; *C.* **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 696). Chlorierung der nach D. R. P. 234749 erhaltenen Nitroverbindung: BASF, D. R. P. 280647; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 484. — Die Lösung von Isoviolanthron in konz. Schwefelsäure ist grün (BASF, D. R. P. 194252).

[Formel: CO, CO]

Dichlorisoviolanthron (Indanthrenbrillantviolett RR; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1265) $C_{34}H_{14}O_2Cl_2$. *B.* Aus Isoviolanthron und Chlor oder Sulfurylchlorid in Nitrobenzol bei 50—60° (BASF, D. R. P. 217570; *C.* **1910** I, 590; *Frdl.* **9**, 827). — Indigoblaue Kryställchen (aus Nitrobenzol). Löslich in Nitrobenzol mit fuchsinroter Farbe und rotbrauner Fluorescenz. — Färbt Baumwolle aus der blauen Hydrosulfitküpe rötlichviolett. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

Dibromisoviolanthron (Indanthrenviolett B; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1266) $C_{34}H_{14}O_2Br_2$. *B.* Aus Isoviolanthron durch Erhitzen mit Brom auf 150° unter Druck oder durch Kochen mit Brom in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 217570; *C.* **1910** I, 590; *Frdl.* **9**, 827). — Dunkelblaues Pulver. Löslich in Nitrobenzol mit fuchsinroter Farbe und rotbrauner Fluorescenz. — Färbt Baumwolle aus der blauen Hydrosulfitküpe bläulichviolett.

2. ***Violanthron, „Dibenzanthron"***, früher als ***Violanthren*** bezeichnet (Indanthrendunkelblau BO, vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1262) $C_{34}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, SEER, *M.* **33**, 5; *A.* **394**, 129, 171. — *B.* Aus Benzanthron durch Eintragen in geschmolzenes Kaliumhydroxyd bei 180° und Erhitzen auf 230—240° (BALLY, *B.* **38**, 196; BASF, D. R. P. 185221; *C.* **1907** II, 767; *Frdl.* **9**, 824) oder durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in siedendem Anilin, Pyridin oder Naphthalin (BASF, D. R. P. 290079; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 481). Aus 4.4'-Dibenzoyl-dinaphthyl-(1.1') durch Erhitzen mit 8 Tln. $AlCl_3$ auf 95—100° (SCH., D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682; SCH., S., *A.* **394**, 172; S., SCH., *A.* **398**, 91). — Blauschwarze Krystalle (aus Nitrobenzol), Nadeln (aus Chinolin). Löslich in Nitrobenzol mit blauer Farbe und rotbrauner Fluorescenz (SCH., S., *A.* **394**, 172). — Durch Oxydation mit Salpeterschwefelsäure oder mit Braunstein in konz. Schwefelsäure entsteht ein schwach olivfarbener Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 259370; *C.* **1913** I, 1743; *Frdl.* **11**, 698), der beim Erhitzen mit Borsäure in hochsiedenden Lösungsmitteln (BASF, D. R. P. 260020; *C.* **1913** I, 2010; *Frdl.* **11**, 699), beim Bromieren oder beim Erhitzen mit Borsäure und nachfolgenden Bromieren (BASF, D. R. P. 280710; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 482) grüne Küpenfarbstoffe liefert. Violanthron liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und etwas rotem Phosphor auf 190° Violanthren (Ergw. Bd. V, S. 392) (S., SCH., *A.* **398**, 91 Anm. 2). Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rotviolette, rot fluorescierende Küpe, aus der Baumwolle bläulichviolett gefärbt wird (BASF, D. R. P. 185221; SCH., S., *A.* **394**, 172). Absorptionsspektrum der Küpe: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Violanthron in Nitrobenzol bei 60—70° entsteht Indanthrenviolett RT (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1263) (BASF, D. R. P. 177574; *C.* **1906** II, 1796; *Frdl.* **8**, 375; vgl. a. D. R. P. 402640; *Frdl.* **14**, 894). Durch Nitrieren von Violanthron mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei 60° erhält man Anthragrün B (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1267) (BASF, D. R. P. 185222; *C.* **1907** II, 768; *Frdl.* **9**, 830; vgl. a. BASF, D. R. P. 402641; *Frdl.* **14**, 895), das durch Behandeln mit Hypochlorit auf der Faser in Indanthrenschwarz B (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1268) übergeht (BASF, D. R. P. 226215; *C.* **1910** II, 1172; *Frdl.* **9**, 1200). Anthragrün B liefert mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol bei 90—95° (BASF, D. R. P. 280647; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 484) oder mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 180—185° (BASF, D. R. P. 275537; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 483; vgl. a. D. R. P. 402641) graublaue Küpenfarbstoffe, mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium einen braunen Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 268224; *C.* **1914** I, 205; *Frdl.* **11**, 697). Das durch Reduktion von Anthragrün B (beispielsweise mit Na_2SO_3) entstehende Aminoderivat des Violanthrons gibt mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 180—185° einen grünlichgrauen Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 275537), mit Äthyljodid, Benzylchlorid, Benzoylchlorid (BASF, D. R. P. 267418; *C.* **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 696) und mit o-Chlor-benzaldehyd (BASF, D. R. P. 284700; *C.* **1915** II, 111; *Frdl.* **12**, 483) rote bis rotviolette Küpenfarbstoffe, mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium einen braunen Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 268224). — Die Lösung von Violanthron in konz. Schwefelsäure ist blauviolett (SCH., S., *A.* **394**, 172).

25. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{38}H_{22}O_2$.

1. ***3.8-Di-α-naphthoyl-pyren*** $C_{38}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Neben 3.10-Di-α-naphthoyl-pyren bei der Umsetzung von Pyren mit α-Naphthoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 165). — Hellgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 271,5—273°. Unlöslich in Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit 4 Tln. $AlCl_3$ auf 140° „5.6;5'.6'-Dibenzo-pyranthron" (S. 467). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bläulichrot.

2. ***3.10-Di-α-naphthoyl-pyren*** $C_{38}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* s. o. — Gelbe Blättchen (aus Xylol). F: 219—220° (SCHOLL,

---

[1]) Bezifferung des Pyrens in diesem Handbuch s. S. 305 Anm.

SEER, *A*. **394**, 166). Löslich in siedendem Eisessig, leichter in siedendem Xylol, löslich in 20 Tln. Phenylhydrazin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe; gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure eine in Wasser lösliche Sulfonsäure. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

3. ***3.8-Di-β-naphthoyl-pyren*** $C_{38}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Neben 3.10-Di-β-naphthoyl-pyren durch Umsetzung von Pyren mit β-Naphthoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, SEER, *A*. **394**, 168). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 289°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit 8 Tln. $AlCl_3$ bei 145° „7.8;7'.8'-Dibenzo-pyranthron" (s. u.). Liefert mit siedendem Phenylhydrazin ein in gelben Blättchen krystallisierendes Phenylhydrazon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot.

4. ***3.10-Di-β-naphthoyl-pyren*** $C_{38}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* s. o. — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 195,5—197° (SCHOLL, SEER, *A*. **394**, 170). Löslich in Benzol. — Bildet ein orangegelbes Pikrat.

2. 10.10'-Dioxo-3.3'-diphenyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') 3.3'-Diphenyl-9.9'-dihydro-dianthron $C_{40}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-anthron-(9) durch Oxydation mit Ferrichlorid in siedendem Eisessig (SCHOLL, NEOVIUS, *B*. **44**, 1084). Neben 2-Phenyl-anthrachinon bei der Oxydation von 2-Phenyl-anthron-(9) mit Chromsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (SCH., N., *B*. **44**, 1083). — Krystalle (aus Toluol). F: 222—222,5°. Unlöslich in wäßr. Natronlauge; löst sich leicht in alkoh. Kalilauge unter Enolisierung mit rötlichgelber Farbe und wird aus der Lösung durch Wasser wieder gefällt.

3. 10.10'-Dioxo-1.1'-dimethyl-4.4'-di-p-tolyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), 1.1'-Dimethyl-4.4'-di-p-tolyl-9.9'-dihydro-dianthron $C_{44}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-1-p-tolyl-anthron-(9) durch Oxydation mit Ferrichlorid in essigsaurer Lösung (SEER, *M*. **33**, 545). — Blättchen (aus Eisessig). F: 237°. Unlöslich in verd. Natronlauge; geht bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge in Lösung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Aufbewahren oder bei kurzem Erwärmen in Violett übergeht.

26. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-58}O_2$.

Dioxo-Verbindungen $C_{38}H_{18}O_2$.

1. ***„5.6; 5'.6'-Dibenzo-pyranthron"*** $C_{38}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3.8-Di-α-naphthoyl-pyren mit 4 Tln. $AlCl_3$ auf 140° (SCHOLL, SEER, *A*. **394**, 166). — Braunes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol). Ziemlich leicht löslich in siedendem Pyridin. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ein rötlichblaues, schwer lösliches Küpensalz, das Baumwolle orangerot anfärbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

2. ***„7.8; 7'.8'-Dibenzo-pyranthron"*** $C_{38}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3.8-Di-β-naphthoyl-pyren mit 8 Tln. $AlCl_3$ auf 145—155° (SCHOLL, SEER, *A*. **394**, 170). — Undeutlich krystallinisches, braunes Pulver mit grünem Oberflächenglanz (aus Nitrobenzol). — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ein fast unlöslich blaues Küpensalz, das Baumwolle orangerot bis braunrot färbt.

[1]) Bezifferung des Pyrens in diesem Handbuch s. S. 305 Anm.

27. Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-62}O_2$.

Diphenylpyranthron $C_{42}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2.2'-Dibenzoyl-dianthrachinonyl-(1.1') mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf 60—80° und Einblasen von Luft in die erhaltene Lösung (BASF, D. R. P. 278424; *C.* **1914** II, 1014; *Frdl.* **12**, 501). — Braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Trichlorbenzol und Anilin, kaum löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Färbt Baumwolle aus der rotvioletten Küpe gelb. — Die rötlichblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser rotviolett.

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} OC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen.

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5HO_3Br_3 = \begin{matrix} OC-CBr_2 \\ OC\cdot CHBr \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 853)*.

a) **2.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dion-(3.5)** $C_5HO_3Br_3 = \begin{matrix} HO\cdot C:CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$.
Diese Formel wird von MOORE, THOMAS (*Am. Soc.* **39**, 981) der im *Hptw. (S. 853)* als 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) registrierten Verbindung zugeschrieben.

b) **2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dion-(3.4)** $C_5HO_3Br_3 = \begin{matrix} OC\cdot CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$.
Diese Konstitution kommt der **Xanthogallolsäure**[1]) von STENHOUSE (*A.* 177, 194) (*Hptw. Bd. VI, S. 1079*) sowie der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1079)* irrtümlich als $C_6H_2O_3Br_4$ bezeichneten Verbindung $C_6H_2O_3Br_4$ von THEURER (*A.* **245**, 345) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 979, 980). — *B.* Aus 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) („Xanthogallol", S. 321) durch Behandlung mit Sodalösung (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 997; vgl. STENHOUSE, *A.* **177**, 194; THEURER, *A.* **245**, 345). Aus 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) („Chlorxanthogallol", S. 321) durch Einw. von Sodalösung (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 980). Aus dem Dimethylacetal (S. 469) durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 996). — Verfilzte Nadeln mit $2^1/_2$ H_2O (aus feuchtem Benzol + Ligroin), die beim Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum, bei vorsichtigem Erwärmen oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wasserfrei werden (M., THO.); wasserfreie Nadeln (ST.) oder Prismen (aus Benzol) (THEU.). Schmilzt wasserhaltig bei 70° (M., THO.), 72° (THEU.), wasserfrei bei 136—137° (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 996), 131° (THEU.), 130° (ST.). Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser; 1 g löst sich in 70—100 cm³ Benzol und in 12 cm³ Nitrobenzol (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 998). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Nitrobenzol: M., THO., *Am. Soc.* **39**, 999. — Wird durch Wasser allmählich zersetzt (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 998). Entfärbt $KMnO_4$-Lösung (M., THO.). Gibt beim Erwärmen mit Bromwasser Oxalsäure und Pentabromaceton (M., THO.). Liefert bei längerer Einw. von verd. Alkali 2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-butan-carbonsäure-(1) (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 1005). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid das Acetat des 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4) (Syst. No. 769) (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 1000; vgl. HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2038). Liefert bei der Umsetzung mit Anilin in Alkohol neben etwas Oxanilid das Anilinsalz der Xanthogallolsäure (Syst. No. 1598), das beim Umkrystallisieren in ein Hydrat des Xanthogallolsäureanils (Syst. No. 1604) übergeht; reagiert analog mit p-Toluidin (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 1001; 1003; vgl. THEU., *A.* **245**, 346). — $Ba(C_5O_3Br_3)_2$ + aq (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 1000; vgl. ST., *A.* **177**, 196; H., SCH., *B.* **20**, 2038).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] schreiben HANTZSCH, STRASSER (*A.* **488**, 203) der Xanthogallolsäure die Konstitution eines 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrions-(1.2.4) zu, da sie keine ausgesprochenen Enol-Reaktionen zeigt.

1 (oder 2)-Dimethylacetal des 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrions-(1.2.4) $C_7H_7O_4Br_3$ = $\begin{matrix} OC—CBr_2 \\ (CH_3\cdot O)_2C\cdot CHBr \end{matrix}\!>\!CO$ oder $\begin{matrix} (CH_3\cdot O)_2C—CBr_2 \\ OC\cdot CHBr \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1079)* beschriebenen Verbindung $C_8H_8O_4Br_4$ von THEURER (*A.* **245**, 339) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 979, 980). — *B.* Aus den Dimethylacetalen des 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.4) und des 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.4) durch Erwärmen mit $10^0/_0$iger Natronlauge auf 50—80° (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 995; vgl. THEU., *A.* **245**, 339). — Wasserhaltige Krystalle (aus Äther + Ligroin oder aus verd. Methanol); wird über Schwefelsäure wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 96—102°, wasserfrei bei 105—106° (M., THO.). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure Xanthogallolsäure (S. 468) (M., THO.). Liefert mit Chlorwasserstoff in Methanol das 1-Methyläther-3 (oder 4)-dimethylacetal des 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4) (Syst. No. 769) (M., THO.; vgl. THEU.).

2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***Cyclohexantrion-(1.3.5)*** $C_6H_6O_3 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$ ist desmotrop mit Phloroglucin, Ergw. Bd. VI, S. 545.

2.2.4.4.6.6 - Hexachlor - cyclohexantrion - (1.3.5), „Hexachlorphloroglucin" $C_6O_3Cl_6 = Cl_2C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CCl_2 \\ CO\cdot CCl_2 \end{matrix}\!>\!CO$ *(S. 854).* Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 161[1]).

2. ***1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5)*** $C_6H_6O_3 = \begin{matrix} OC\cdot CO \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 855)*. *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen von Propionylbrenztraubensäureäthylester für sich oder mit Natriumäthylat (KÖTZ, LEMIEN, *J. pr.* [2] **90**, 391).

3. Trioxo-Verbindungen $C_7H_8O_3$.

1. ***1-Methyl-cyclohexantrion-(2.3.6)*** $C_7H_8O_3 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.3.6-Trioxy-toluol.

1.4.4.5.5 - Pentachlor - 1 - methyl - cyclohexantrion - (2.3.6) $C_7H_3O_3Cl_5$ = $Cl_2C\!<\!\begin{matrix} CO—CO \\ CCl_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine mit konz. Salzsäure versetzte Lösung von 3-Chlor-2-oxy-5.6-diamino-toluol in Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 244). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 68°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in Methanol ist farblos, die Lösungen in Eisessig und Petroläther sind gelb. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5-Chlor-2.3.6-trioxy-toluol.

2. ***1-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.5)*** $C_7H_8O_3 = OC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxy-toluol.

1.3.3.6.6 - Pentachlor - 1 - methyl - cyclohexantrion - (2.4.5) $C_7H_3O_3Cl_5$ = $OC\!<\!\begin{matrix} CCl_2\cdot CO \\ CO\cdot CCl_2 \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine mit konz. Salzsäure versetzte Lösung von 3-Chlor-2-oxy-4.5-diamino-toluol in Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 249). — Hellgelbe Tafeln und Prismen (aus Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkohol und Methanol sind farblos, die Lösungen in Eisessig und Benzol gelb. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-toluol.

3. ***1-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.6)*** $C_7H_8O_3 = OC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-toluol, Ergw. Bd. VI, S. 549.

1.3.3.5.5 - Pentachlor - 1 - methyl - cyclohexantrion - (2.4.6) $C_7H_3O_3Cl_5$ = $OC\!<\!\begin{matrix} CCl_2\cdot CO \\ CCl_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$ *(S. 856).* Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 407.

---

[1]) Im Original als Hexachlorhexantrion bezeichnet; Konstitution nach Priv.-Mitt. von PASCAL.

4. *1.3-Dimethyl-cyclopentantrion-(2.4.5)* $C_7H_8O_3$ = $\begin{matrix}OC\cdot CH(CH_3)\\ OC\cdot CH(CH_3)\end{matrix}$>CO bezw. desmotrope Formen *(S. 856)*. *B.* Durch Erhitzen der Natriumverbindung des Propionylbrenztraubensäureäthylesters mit Methyljodid (Kötz, Lemien, *J. pr.* [2] **90**, 390). — Nadeln (aus Essigester). F: 142°. — Geht bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt in eine Verbindung $C_7H_8O_3$ (4.5-Dioxo-3-methyl-2-äthyliden-tetrahydrofuran ?) über, die bei ca. 68° schmilzt und in Gegenwart von Palladium ca. 2 Atome Wasserstoff aufnimmt.

4. Trioxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. *1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Filicinsäure* $C_8H_{10}O_3$ = OC<$\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}$>C$(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 856)*.

S. 856, Z. 9 v. u. statt „$C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865)" lies „$C_{35}H_{40}O_{12}$ (Bd. VIII, S. 576)".

2. *1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(3.4.5)* $C_8H_{10}O_3$ = OC<$\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$>C$(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

4-Oxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5), Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin („Dimethylviolansäure") $C_8H_{11}O_3N$ = HO·N:C<$\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$>C$(CH_3)_2$ *(S. 858)*. *B.* {Man löst 20 g Dimethyldihydroresorcin .... (Haas, *Soc.* **91**, 1437}; vgl. Lifschitz, *B.* **46**, 3246). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 87°. Löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther mit gelber Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung in Methanol: L., *B.* **46**, 3234. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in Methanol bei 25°: L., *B.* **46**, 3241, 3245; *Ph. Ch.* **87**, 566. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,95\times10^{-4}$ (L., *B.* **46**, 3242). — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich (L., *B.* **46**, 3246). Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid in Chloroform erhält man einen Methyläther $C_9H_{13}O_3N$ (s. u.) (L., *B.* **46**, 3246). — Zur Konstitution der Salze vgl. L., *B.* **46**, 3236; *Ph. Ch.* **87**, 562. — $NH_4C_8H_{10}O_3N$ *(S. 858)*. Löslich in Methanol und Alkohol mit grüner (Haas, *Soc.* **91**, 1438), in Wasser mit blauer Farbe (L., *B.* **46**, 3239). — Elektrische Leitfähigkeit des Lithiumsalzes in Methanol bei 25°: L., Beck, *Helv.* **2**, 142. — Blaues Natriumsalz $NaC_8H_{10}O_3N$. *B.* Man löst 1 Mol Dimethyldihydroresorcin und 1 Mol Natriumnitrit in Natronlauge, setzt Salpetersäure zu, bis die blaue Lösung sich zu entfärben beginnt, und macht wieder alkalisch (L., *B.* **46**, 3247). Blaue Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol, unlöslich in absol. Alkohol. Kryoskopisches Verhalten in Methanol: L., *B.* **46**, 3238. Absorptionsspektrum in Methanol: L., *B.* **46**, 3234. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei 25°: L., *B.* **46**, 3245; *Ph. Ch.* **87**, 566, 571; L., Beck, *Helv.* **2**, 142. Magnetische Susceptibilität: L., Rosenbohm, *Z. El. Ch.* **21**, 500. Die blaue Lösung in Methanol wird beim Aufbewahren grün und enthält dann das grüne Natriumsalz. — Grünes Natriumsalz $NaC_8H_{10}O_3N$. *B.* Aus dem blauen Natriumsalz beim Aufbewahren der Lösung in Methanol (L., *B.* **46**, 3247). Grüne Blättchen. In Methanol leichter löslich als das blaue Natriumsalz, unlöslich in absol. Alkohol. Kryoskopisches Verhalten in Methanol: L., *B.* **46**, 3238. Absorptionsspektrum in Methanol: L., *B.* **46**, 3234. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: L., *B.* **46**, 3245; *Ph. Ch.* **87**, 571. Magnetische Susceptibilität: L., R. — $KC_8H_{10}O_3N$ *(S. 858)*. Grünblaues Krystallpulver (aus Alkohol) (L., *B.* **46**, 3247). — $Cu(C_8H_{10}O_3N)_2$. Braune bronzeglänzende Blättchen (L., *B.* **46**, 3248). Schwer löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe. — $AgC_8H_{10}O_3N+2H_2O$. Dunkelgrünes, mikrokrystallines Pulver (L., *B.* **46**, 3248). Verpufft etwas oberhalb 100°. Sehr wenig löslich in Wasser mit blauer, ziemlich leicht in Chloroform mit grüner Farbe. Zersetzt sich in Lösung leicht. — $Mg(C_8H_{10}O_3N)_2$. Hell kupferrote Blättchen (aus Pyridin + Äther) (L., *B.* **46**, 3248). Löslich in Wasser mit rotvioletter, sehr wenig löslich in Methanol mit roter Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in Methanol: L., *B.* **46**, 3244. Magnetische Susceptibilität: L., R.

Methyläther $C_9H_{13}O_3N$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isonitroso-dimethyldihydroresorcins und Methyljodid in Chloroform (L., *B.* **46**, 3246). — Gelb, krystallinisch (aus Chloroform + Petroläther). F: 92°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

5. Trioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$.

1. *1.1.3-Trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Methylfilicinsäure* $C_9H_{12}O_3$ = OC<$\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\ CH_2 —— CO\end{matrix}$>C$(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 859)*.

S. 859, Z. 5—6 v. u. statt „Syst. No. 4865" lies „Bd. VIII, S. 576".

2. ***1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentantrion-(3.4.5)*** $C_9H_{12}O_3 = \frac{(CH_3)_2C—CO}{(CH_3)_2C—CO}\!>\!CO$.

Diacetat des 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandiol-(5.5)-dions-(3.4) $C_{13}H_{18}O_6 = \frac{(CH_3)_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)_2}{(CH_3)_2C ——————— CO}\!>\!CO$. *B.* Beim Kochen von 5.5-Dibrom-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentandion-(3.4) mit alkoh. Natriumacetat-Lösung (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2246). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 100—102°. — Liefert bei der Einw. von Alkali einen Sirup, aus dem sich eine kleine Menge einer bei 67° schmelzenden Substanz abscheidet.

6. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5), Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin*** $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C<\frac{CH_2 \cdot CO}{CH_2 \cdot CO}>CH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen (*S. 860*). Hat wahrscheinlich die Konstitution $(CH_3)_2C<\frac{CH_2 \cdot CO}{CH_2 \cdot CO}>C:C(OH) \cdot CH_3$ (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1525). — *B.* {Beim Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin .... (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3380}; C., R., *Soc.* **101**, 1529). Aus der Verbindung $C_{20}H_{26}O_5$ (s. S. 314 bei Dimethyldihydroresorcin) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (C., R., *Soc.* **101**, 1530). — Kp_{23}: 138°. Verhält sich bei der Titration mit Alkali in alkoh. Lösung wie eine einbasische Säure. — Reagiert nicht mit Brom in siedendem Chloroform (C., R., *Soc.* **101**, 1530). Liefert beim Eindampfen mit konz. Ammoniak das Monoimid (s. u.) (C., R., *Soc.* **101**, 1531). Gibt mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 1 Mol Natronlauge in verd. Alkohol das Monoxim

$$\text{I.}\ \frac{H_2C \cdot CO \cdot C:C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C ═══ N}\!>\!O \qquad \text{II.}\ \frac{H_2C \cdot CO \cdot C \cdot C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C ——— O}\!>\!N$$

(s. u.) und ein Isoxazolderivat der Formel I oder II (Syst. No. 4274); beim Kochen mit je 3 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und Eisessig in Alkohol entsteht das Oxim dieser Verbindung (C., R., *Soc.* **101**, 1532). Liefert bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther 1.1-Dimethyl-4-[α-methoxy-äthyliden]-cyclohexandion-(3.5) oder 3-Methoxy-1.1-dimethyl-4-acetyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 769) (C., R., *Soc.* **101**, 1530). Liefert mit

$$\text{III.}\ \frac{H_2C \cdot CO \cdot C:C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C ═══ N}\!>\!N \cdot C_6H_5 \qquad \text{IV.}\ \frac{H_2C \cdot CO \cdot C \cdot C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot N(C_6H_5)}\!>\!N$$

1 Mol Phenylhydrazin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur das Monophenylhydrazon (Syst. No. 1976) und das Pyrazolderivat der Formel III oder IV (Syst. No. 3566), mit je 3 Mol Phenylhydrazin und Eisessig in heißem Alkohol das Phenylhydrazon dieser Verbindung (C., R., *Soc.* **101**, 1528, 1534; vgl. DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3381). — $AgC_{10}H_{13}O_3$ (C., R., *Soc.* **101**, 1530).

Monoimid $C_{10}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C<\frac{CH_2 \cdot C(:NH)}{CH_2 ——— CO}>CH \cdot CO \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C<\frac{CH_2 \cdot CO}{CH_2 \cdot CO}>CH \cdot C(:NH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) in konz. Ammoniak (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1531). — Nadeln (aus Wasser). F: 133°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester und in warmem Wasser oder Benzol. Löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in kalter Natronlauge; wird durch Erwärmen mit Natronlauge hydrolysiert.

Monoxim $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C<\frac{CH_2 \cdot C(:N \cdot OH)}{CH_2 ——— CO}>CH \cdot CO \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C<\frac{CH_2 \cdot CO}{CH_2 \cdot CO}>CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 1 Mol Natronlauge in verd. Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Aceton. — Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge in kaltem Alkohol gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Anilin, teilweise auch beim Erwärmen mit Alkohol, in das Isoxazolderivat

$$\frac{H_2C \cdot CO \cdot C:C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C ═══ N}\!>\!O \text{ oder } \frac{H_2C \cdot CO \cdot C \cdot C(CH_3)}{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C ——— O}\!>\!N \text{ (Syst. No. 4274) über.}$$

2. ***1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Tetramethylphloroglucin“*** $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $HC<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(CH_3)_2\\CO\text{——}C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 860)*. Gibt beim Kochen mit Methyljodid und 10%/$_0$iger wäßriger Kalilauge 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) und 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 496).

7. Trioxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_3$.

1. ***1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5), Trimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin*** $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2\text{——}CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 101, 1536). — Scharf riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei —17° nicht. Kp_{32}: 153°. — Verhält sich bei der Titration mit Alkali wie eine einbasische Säure. Gibt beim Eindampfen mit konz. Ammoniak das Monoimid (s. u.), beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol das Monoanil (Syst. No. 1604). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 1976) und ein Pyrazolderivat $C_{17}H_{20}ON_2$ (Syst. No. 3566). — $Cu(C_{11}H_{15}O_3)_2$. Blaue Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.).

Monoimid $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_6H_4O(:NH)\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_3C_6H_4O_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) in konz. Ammoniak (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 101, 1536). — Tafeln (aus Benzol). F: 137°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser. Schwer löslich in Natronlauge.

2. ***1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Pentamethylphloroglucin“*** $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(CH_3)_2\\CO\text{——}C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 861)*. *B.* Neben 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) beim Erwärmen von Phloroglucin (HERZIG, ERTHAL, *M.* 31, 828) und von 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (H., E., *M.* **32**, 496) mit Methyljodid und wäßr. Kalilauge. — Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid und wäßr. Kalilauge 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (H., E., *M.* **31**, 830). Liefert mit Diazomethan in Äther den Methyläther der Enolform (Syst. No. 769) (H., E., *M.* **31**, 830).

8. 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Hexamethylphloroglucin“

$C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 861)*. *B.* Zur Bildung aus Phloroglucin nach SPITZER (*M.* 11, 104) vgl. HERZIG, ERTHAL, *M.* **31**, 827. Bei der Einw. von Methyljodid und wäßr. Kalilauge auf Phloroglucin (H., E., *M.* **31**, 828), auf 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (H., E., *M.* **32**, 496) und auf 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (H., E., *M.* **31**, 830). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid die Verbindung $C_{15}H_{30}O_3$ (s. u.) (H., E., *M.* **32**, 505).

Verbindung $C_{15}H_{30}O_3$ [wahrscheinlich 1.1.2.3.3.4.5.5.6-Enneamethyl-cyclohexantriol-(2.4.6) $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\\C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot OH$]. *B.* s. o. — Krystalle (aus Aceton). F: 258—260° (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 506). Im CO_2-Strom unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Alkohol. — Reagiert weder mit Diazomethan, Dimethylsulfat, Benzoylchlorid und Phenylisocyanat, noch mit Acetanhydrid oder Acetanhydrid + Natriumacetat; verharzt bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure, Acetylchlorid, Thionylchlorid und von Acetanhydrid + konz. Schwefelsäure.

9. Trioxo-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_3$.

1. ***1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Tetraäthylphloroglucin“*** $C_{14}H_{22}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\cdot C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $HC<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\text{——}C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 862)*. Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und wäßr. Kalilauge oder beim Behandeln mit Diazomethan den Methyläther der Enolform (Syst. No. 769) (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 496).

2. ***Trioxo-Verbindung*** $C_{14}H_{22}O_3$ ***aus Caryophyllen.*** *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Spaltung der Ozonide des Caryophyllens (Ergw. Bd. V, S. 221) durch Eis-

essig bei 95—110° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3676). — Gelbgrünes Öl. Kp_{13}: 181—184°. D^{20}: 1,0280. n_D^{20}: 1,4774. α_D^{20}: —25°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton eine Dioxocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (Syst. No. 1309), bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure und Caryophyllensäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964).

10. 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Pentaäthylphloroglucin“ $C_{16}H_{28}O_3 = C_2H_5\cdot HC{<}{}^{CO\cdot C(C_2H_5)_2}_{CO\cdot C(C_2H_5)_2}{>}CO$ bezw. $C_2H_5\cdot C{\lesssim}{}^{C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2}_{CO\text{———}C(C_2H_5)_2}{>}CO$ *(S. 862).* *B.* Neben dem Äthyläther der Enolform (Syst. No. 769) durch Erwärmen von Phloroglucin mit Äthyljodid und 20%iger wäßriger Kalilauge (HERZIG, ERTHAL, *M.* **32**, 501).

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Cyclopenten-(1)-trion-(3.4.5) $C_5H_2O_3 = {}^{HC\cdot CO}_{\overset{\|}{H}C\cdot CO}{>}CO$.

1.2.4-Tribrom-4-methoxy-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_6H_3O_3Br_3 = {}^{BrC\cdot CO}_{\overset{\|}{Br}C\cdot CO}{>}CBr\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren einer methylalkoholischen Lösung von 1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (JACKSON, FLINT, *Am.* **48**, 157). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in heißem Ligroin. Löst sich anscheinend unverändert in starker Salpetersäure oder Schwefelsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, beim Kochen mit Wasser und bei der Einw. von Alkalien. Addiert in Eisessig-Lösung kein Brom.

1.2.4-Tribrom-4-äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_7H_5O_3Br_3 = {}^{BrC\cdot CO}_{\overset{\|}{Br}C\cdot CO}{>}CBr\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) durch kurzes Erwärmen mit Alkohol (JACKSON, FLINT, *Am.* **48**, 158). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich anscheinend unverändert in konz. Schwefelsäure. — Wird durch Natronlauge zersetzt. Einw. von Anilin: J., F.

2. Cyclohexen-(1)-trion-(3.4.5) $C_6H_4O_3 = HC{\lesssim}{}^{CH\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}CO$.

1.2.6.6-Tetrabrom-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.5) $C_6O_3Br_4 = BrC{\lesssim}{}^{CBr\cdot CO}_{CBr_2\cdot CO}{>}CO$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1085)* beschriebenen Verbindung $C_{18}H_{14}O_{14}Br_{12}$ von THEURER (*A.* **245**, 329) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 987). — *B.* Aus Tribrompyrogallol durch Einw. von Bromwasser in der Kälte (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 987; vgl. THEU.). — Schuppen mit 4 H_2O (aus feuchtem Äther + Petroläther). F: 70° (Zers.). Gibt über Calciumchlorid 2 H_2O ab und schmilzt dann bei 85°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. — Wird durch Erwärmen mit Ligroin oder Wasser zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit Bromwasser oder mit Salpetersäure (D: 1,42) 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 989).

3. Bis-[2-oxo-cyclohexyl]-keton, 2.2'-Dioxo-dicyclohexylketon $C_{13}H_{18}O_3 = \left[H_2C{<}{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\right]_2 CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester bei der Einw. von Oxalester auf Cyclohexanon in Gegenwart von Natriumäthylat (KÖTZ, J. MEYER, *J. pr.* [2] **88**, 272). — Kp_{12}: 170°. Gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung; scheidet beim Aufbewahren Krystalle vom Schmelzpunkt 127° aus, die mit $FeCl_3$ keine Färbung geben.

4. **Bis-[2-oxo-3-methyl-cyclohexyl]-keton, 2.2'-Dioxo-3.3'-dimethyl-dicyclohexylketon** $C_{15}H_{22}O_3 = \left[H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CO \atop CH_2 —— CH_2}{>}CH\right]_2 CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3)-äthylester bei der Einw. von Oxalester auf 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Natriumäthylat (Kötz, J. Meyer, *J. pr.* [2] **88**, 272). — Kp_{14}: 181°. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung.

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. **$1^1.1^2.1^3$-Trioxo-1-butyl-benzol, Methyl-phenyl-triketon, α.β.γ-Trioxo-α-phenyl-butan** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 864)*. *B.* Bei der Ozonspaltung der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (Scheiber, Herold, *A.* **405**, 324). — $D_4^{17,8}$: 1,1801; $n_\alpha^{17,8}$: 1,5417; n_D^{17}: 1,548 (v. Auwers, *B.* **51**, 1122).

α.γ-Dioxo-β-oximino-α-phenyl-butan, α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 864)*. *B.* Aus Benzoylaceton und Äthylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur (Peratoner, *G.* **41** II, 651 Anm.). — F: 124° (P.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und verd. Schwefelsäure und darauffolgender Diazotierung mit Natriumnitrit Acetyl-benzoyl-diazomethan (s. u.) (Wolff, *A.* **325**, 137; **394**, 46 Anm. 2).

Acetyl-benzoyl-diazomethan, Diazobenzoylaceton $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und verd. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumnitrit-Lösung (Wolff, *A.* **325**, 137; **394**, 46 Anm. 2). — Schwach grüngelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 65—66° (W., *A.* **325**, 137), 62° (Staudinger, Gaule, *B.* **49**, 1915). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (W., *A.* **325**, 138). Leicht löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in kalter Natronlauge (W., *A.* **325**, 138). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung eines amorphen und eines öligen Produkts (W., *A.* **325**, 138), beim Erhitzen mit Xylol unter Entwicklung von Stickstoff (St., G., *B.* **49**, 1915; Schroeter, *B.* **49**, 2742) und Bildung eines öligen Produkts (Schr.). Geschwindigkeit der Zersetzung in Cumol-Lösung bei 100° und 132° und bei Gegenwart von Trichloressigsäure in Cumol bei 100°: St., G. Beim Kochen mit Wasser entsteht unter Entwicklung von CO_2 und N_2 Methylbenzylketon (W., *A.* **325**, 146). Gibt beim Kochen mit Natronlauge Essigsäure, Benzoesäure und harzige Produkte (W., *A.* **325**, 138); liefert bei Einw. von sehr verd. Natronlauge, von Phenolat-Lösungen oder von konz. Ammoniak Diazoacetophenon (S. 362) (W., *A.* **325**, 141). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme (W., *A.* **325**, 138). Reagiert nicht mit Jod (W., *A.* **325**, 138). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniumhydrosulfid-Lösung versetzte Lösung von Acetylbenzoyldiazomethan in 50%igem Alkohol unter Eiskühlung entstehen 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol und 5-Phenyl-4-acetyl-1.2.3-thiodiazol (*Hptw.*, Syst. No. 4549) (W., *A.* **325**, 171). Acetylbenzoyldiazomethan liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol Acetophenon-azo-formonitril *(Hptw. Bd. VII, S. 673)* (W., *A.* **325**, 149). Liefert mit Anilin bei 85—100° α-Benzoyl-propionsäureanilid und α-Phenyl-acetessigsäureanilid (W., *A.* **394**, 46). — Gibt mit einer heißen Lösung von α-Naphthol-natrium in verd. Alkohol eine tiefblaue Färbung (W., *A.* **325**, 138).

2. Trioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***α-Acetyl-α-benzoyl-aceton, Diacetyl-benzoyl-methan, ω.ω-Diacetyl-acetophenon*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 865)*. Durch Ozonisierung in Chloroform-Lösung und Spaltung des gelben, öligen Ozonids mit Wasser entstehen Benzoesäure, Pentantrion und anscheinend geringe Mengen Methylphenyltriketon (Scheiber, Herold, *B.* **46**, 1109; *A.* **405**, 325).

2. ***$1^1.3^1.5^1$-Trioxo-1.3.5-triäthyl-benzol, 1.3.5-Triacetyl-benzol*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_3(CO\cdot CH_3)_3$ *(S. 866)*. *B.* Durch Einw. von Wasser oder verd. Schwefelsäure auf β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal (Viguier, *C. r.* **153**, 1232; *A. ch.* [8] **28**, 504). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 163°.

---

[1]) Wird im *Hptw.* entsprechend der früheren Konstitutionsauffassung als 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol (Syst. No. 4549) abgehandelt. Zur Konstitution vgl. Staudinger, *Helv.* **4**, 239.

3. 1[1].3[1].5[1]-Trioxo-hexaäthyl-benzol, 1.3.5-Triäthyl-2.4.6-triacetyl-benzol $C_{18}H_{24}O_3 = (C_2H_5)_3C_6(CO \cdot CH_3)_3$.

1[2].3[2]-Dichlor-1[1].3[1].5[1]-trioxo-hexaäthyl-benzol, 1.3.5-Triäthyl-2-acetyl-4.6-bis-chloracetyl-benzol $C_{18}H_{22}O_3Cl_2 = (C_2H_5)_3C_6(CO \cdot CH_2Cl)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Triäthyl-acetophenon *(Hptw. Bd. VII, S. 343)* und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 im Sonnenlicht (Kunckell, *C.* **1913** I, 1770). — Nadeln. F: 72°.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Indantrion, Trioxohydrinden, Triketohydrinden $C_9H_4O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CO$.

Hydrat, Triketohydrindenhydrat, Ninhydrin $C_9H_6O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur auf 1-Oxo-2.3-bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden (Ruhemann, *Soc.* **97**, 1446, 2028), 2-Oxo-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden(?) (R., *Soc.* **99**, 797) und auf 1.3-Dioxo-2-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden (R., *Soc.* **99**, 796). — Prismen (aus Wasser). Wird bei 125° rot, entwickelt bei 139° Gas und schmilzt bei 239—240° unter Zersetzung (R., *Soc.* **97**, 1446). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther (R.). Absorptionsspektrum in Alkohol: Purvis, *Soc.* **99**, 1956. — Die Lösung in Alkalien ist anfangs gelb, dann blau und wird schließlich farblos; sie enthält dann 2-Carboxy-mandelsäure, die vermutlich aus 2-Carboxy-phenylglyoxal entstanden ist (R., *Soc.* **97**, 1448, 2026, 2030). Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (R., *Soc.* **97**, 1446). Wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam zu 2-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden (R., *Soc.* **99**, 1309), durch Schwefelwasserstoff (R., *Soc.* **99**, 797) und durch Dialursäure (R., *Soc.* **99**, 1310; Harding, Warneford, *J. biol. Chem.* **25**, 332) zu [1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[2-oxy-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äther reduziert. Gibt beim Erwärmen mit einem Gemisch von PCl_5 und $POCl_3$ 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden (R., *Soc.* **97**, 2029). Liefert bei der Einw. von verd. Ammoniak 3′-Oxo-2-[o-carboxy-benzoyl]-[indeno-(1′.2′:4.5)-imidazol] $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot C \cdot NH}{CO—C—N}>C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 3697) (R., *Soc.* **97**, 1447). Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid: R., *Soc.* **97**, 1448. Liefert mit Blausäure das Nitril der 2-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2) (R., *Soc.* **97**, 2029). Gibt mit Guanidin die Guanidinverbindung des Trioxohydrindens (s. u.); reagiert analog mit Benzamidin (R., *Soc.* **97**, 2028). Durch Einw. von Anilin entsteht eine unbeständige, bei ca. 97° schmelzende Substanz (R., *Soc.* **97**, 1447). Triketohydrindenhydrat gibt mit o-Phenylendiamin 2.3-Benzoylen-chinoxalin (R., *Soc.* **97**, 1449). Reaktion mit Aminosäuren s. u. — Ist stark giftig; über Giftwirkung auf Tiere und Wirkung auf das Wachstum von Bakterien, Hefe und höheren Pflanzen vgl. R., *Soc.* **99**, 799; Loew, *Bio. Z.* **69**, 111. — Triketohydrindenhydrat oxydiert α-Amino-carbonsäuren zu Aldehyden und wird dabei in das blaue Ammoniumsalz des 1.3-Dioxo-2-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)-amino]-hydrindens $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 1874) übergeführt (R., *Soc.* **97**, 2030; **99**, 798, 1492; Harding, Warneford, *J. biol. Chem.* **25**, 328); die bei dieser Reaktion auftretende Blaufärbung kann zum Nachweis von Aminosäuren, Eiweißstoffen und Peptonen und zur Bestimmung des Aminosäurestickstoffs dienen (Abderhalden, Schmidt, *H.* **72**, 37; **85**, 145; Herzfeld, *Bio. Z.* **59**, 253; Fränkel, *Bio. Z.* **67**, 298; Har., MacLean, *J. biol. Chem.* **20**, 217; Amann, *C.* **1916** II, 430; Koritschoner, Morgenstern, *Bio. Z.* **93**, 172); es ist indessen zu beachten, daß ähnliche Färbungen unter bestimmten Bedingungen auch bei der Einw. von Triketohydrindenhydrat auf Ammoniumsalze (Neuberg, *Bio. Z.* **56**, 502; **67**, 58; Har., W., *J. biol. Chem.* **25**, 323), Amine (N.; Har., Mac Lean, *J. biol. Chem.* **25**, 338), Alkohole, Aldehyde, Ketone und Zuckerarten (Halle, Loewenstein, Přibram, *Bio. Z.* **55**, 358; vgl. Har., *J. biol. Chem.* **30**, 205) auftreten können. Gibt mit 10%iger wäßr. Pyridin-Lösung eine gelbe Färbung (Har., W., *J. biol. Chem.* **25**, 329). — Das Bis-phenylhydrazon des Trioxohydrindens schmilzt bei 207—208° (R., *Soc.* **97**, 1448).

Verbindung von Trioxohydrinden mit Guanidin $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(OH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus Triketohydrindenhydrat und Guanidin in Wasser (Ruhemann, *Soc.* **97**, 2028). — Hat keinen Schmelzpunkt; färbt sich bei ca. 190° dunkel und wird schließlich schwarz. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

1.3-Dioxo-2-oximino-hydrinden $C_9H_5O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:N\cdot OH$ *(S. 867)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 1.3-Dioxo-2-amino-hydrinden (RUHEMANN, *Soc.* **99**, 1488). Gibt mit rauchender Jodwasserstoffsäure [1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[2-oxy-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äther (R., *Soc.* **99**, 1310). — $KC_9H_4O_3N$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: HARTUNG, *Ph. Ch.* **77**, 85. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: LIFSCHITZ, *Ph. Ch.* **87**, 572. — $RbC_9H_4O_3N$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: H.

Disemicarbazon des Trioxohydrindens $C_{11}H_{10}O_3N_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}{CO—C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}{C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}>CO$. *B.* Aus Triketohydrindenhydrat und Semicarbazid-hydrochlorid in Wasser (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1448). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Wird bei 175° dunkel, schmilzt bei 208° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. 1.3.2¹-Trioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Formyl-indandion-(1.3), Indandion-(1.3)-aldehyd-(2) bezw. 1.3-Dioxo-2-oxymethylen-hydrinden, 2-Oxymethylen-indandion-(1.3) $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot OH$ *(S. 868)*. *B.* Aus dem Monoanil (Syst. No. 1604) durch Kochen mit verd. Natronlauge (WOLFF, *A.* **399**, 282). Beim Kochen von 2-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-indoxyl (Syst. No. 3237) mit 5%iger Natronlauge (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 62). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Benzol), die im Vakuum wasserfrei werden und an der Luft wieder Wasser aufnehmen (W.). Schmilzt wasserhaltig bei 125°, wasserfrei bei 141° (W.) bezw. 139,5° (F., F.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol, ziemlich schwer in Äther und Wasser (W.), leicht löslich in heißem Wasser (F., F.). Absorptionsspektrum des Indandionaldehyds und seines Natriumsalzes in wäßr. Lösung: LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1402. — Reduziert FEHLINGsche Lösung langsam, ammoniakalische Silberlösung nicht (W., *A.* **399**, 283). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phthalsäure (W., *A.* **399**, 283). Liefert beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol Methenyl-bis-indandion-(1.3) (ERRERA, *G.* **32** II, 330; **33** I, 418, 421; W., *A.* **399**, 286), Ameisensäure und Bindon (W.); beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen Ameisensäure, Indandion-(1.3) und Bindon (W., *A.* **399**, 285; vgl. F., F.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung (F., F.; W., *A.* **399**, 283). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 220° (Zers.) (W., *A.* **399**, 284). — $NaC_{10}H_5O_3$. Löslich in 20 Tln. siedendem Wasser (W., *A.* **399**, 283). — Calciumsalz. Prismen (W.). Schwer löslich in Wasser.

Monoxim des Indandion-(1.3)-aldehyds-(2), 1.3-Dioxo-2-oximinomethyl-hydrinden bezw. 1.3-Dioxo-2-hydroxylaminomethylen-hydrinden $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CH:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot NH\cdot OH$ *(S. 868)*. *B.* Aus dem Natriumsalz des Indandion-(1.3)-aldehyds-(2) und Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser (WOLFF, *A.* **399**, 284). — Orangefarbige Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Wird bei 105° wasserfrei. F: 205° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Leicht löslich in konz. Salzsäure, löslich in Sodalösung mit tiefroter Farbe. — Läßt sich nicht weiter oximieren.

Monosemicarbazon des Indandion-(1.3)-aldehyds-(2) $C_{11}H_9O_3N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbe Nadeln. F: 233° (Zers.) (WOLFF, *A.* **399**, 285). Schwer löslich.

3. 1.3.2¹-Trioxo-2-äthyl-hydrinden, 1.3-Dioxo-2-acetyl-hydrinden, 2-Acetyl-indandion-(1.3) $C_{11}H_8O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 868)*. *B.* Aus 2-Acetyl-indandion-(1.3)-imid-(1) durch Erwärmen mit Natronlauge (SCHREIBER, HAUN, *B.* **47**, 3334). — Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 315. — Die Lösungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln sind gelb und entfärben Brom (H., G., *A.* **392**, 308). Gibt mit Halogenen Dihalogenderivate des Indandions-(1.3) (H., G., *A.* **392**, 310).

Salze: H., G., *A.* **392**, 308. Lichtabsorption einiger Salze in Wasser und Alkohol: H., *Ph. Ch.* **84**, 333; vgl. H., G., *A.* **392**, 315. — $LiC_{11}H_7O_3$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). — $NaC_{11}H_7O_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). — $KC_{11}H_7O_3$. Dunkelgelbe Masse.

— $RbC_{11}H_7O_3$. Gelbe Nadeln. — $CsC_{11}H_7O_3$. Gelbe Nadeln. — $Ca(C_{11}H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. Wird im Exsiccator wasserfrei. — $Sr(C_{11}H_7O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: H., *Ph. Ch.* **84**, 338. — $Ba(C_{11}H_7O_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). — $TlC_{11}H_7O_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

2-Acetyl-indandion-(1.3)-imid-(1), 1-Oxo-3-imino-2-acetyl-hydrinden $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:NH)\\CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Diacetyl-bis-[2-cyan-benzoyl]-methan bei der Einw. von o-Cyan-benzoylchlorid auf Natrium-acetylaceton in Benzol oder Äther (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3334). Neben o-Cyan-benzoylaceton bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Diacetyl-bis-[2-cyan-benzoyl]-methan (SCH., H., *B.* **47**, 3333). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 247—248°. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 2-Acetyl-indandion-(1.3).

4. 1-Phenyl-cyclohexantrion-(3.4.5) $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CO$.

4-Oxim, 4-Oximino-1-phenyl-cyclohexandion-(3.5) $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxy-4-hydroxylamino-diphenyl $C_6H_5\cdot\langle\,\rangle\cdot NH\cdot OH$ (mit OH in 3 und 5) (Syst. No. 1937).

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. 1-Methyl-5-phenyl-2-acetyl-cyclopenten-(5)-dion-(3.4), 1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dion-(3.4) $C_{14}H_{12}O_3$ =

I. $C_6H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\\CO\text{——}CO\end{smallmatrix}$ II. $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CO\cdot CH_3)\cdot C{=}N\\C(C_6H_5){=}C\cdot NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$

Formel I bezw. desmotrope Formen (*S. 870*). Absorptionsspektrum der freien Verbindung und des Natriumsalzes in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, 110. — Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu der Verbindung II (Syst. No. 3575) (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1444).

Verbindung mit Thiophenol $C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_5\cdot SH$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1444). Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 125°, F: 130°. Zerfällt leicht in die Komponenten.

4-Oxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\text{——}CH\cdot CO\cdot CH_3\\C(:N\cdot OH)\cdot CO\end{smallmatrix}$ (*S. 870*). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, 110.

2. 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diacetyl-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)\\CH(CO\cdot CH_3)\text{——}CO\end{smallmatrix}>CH$ bezw. desmotrope Formen.

5-Oximino-1-methyl-3-phenyl-2.4-diacetyl-cyclohexen-(6), 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-oxim-(5) $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO\cdot CH_3)\text{——}C(CH_3)\\CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\end{smallmatrix}>CH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Benzal-bis-acetylaceton, *Hptw. Bd. VIII, S. 416.*

3. α.γ-Dioxo-α-phenyl-δ-[d-campheryl-(3)]-butan, α-[d-Campheryl-(3)]-α′-benzoyl-aceton $C_{20}H_{24}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ |\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

B. In geringer Menge bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine Lösung von [d-Campheryl-(3)]-essigsäureäthylester und Acetophenon in Äther (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59—61°. $[\alpha]_D^{20}$: +62,52° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., W., T., *Helv.* **1**, 317. Löslich in sehr verd. Natronlauge beim Erwärmen. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine bläulichrote Färbung. — Natriumsalz. Nadeln. — Kupfersalz. Graugrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 184—186°.

6. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$.

δ-Oxo-β-methyl-α.ε-di-[d-campheryliden-(3)]-β-amylen $C_{26}H_{34}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben d-Campheryliden-(3)-aceton und d-Campheryliden-(3)-essigsäure beim Kochen von Bis-[d-campheryliden-(3)-acetyl]-malonsäurediäthylester (Syst. No. 1385) mit einem Gemisch von Essigsäure und Schwefelsäure (Rupe, Werder, Takagi, *Helv.* **1**, 330). — Gelbliche Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 151—152°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Benzin. — Gibt in alkoh. Lösung mit Natronlauge eine blaue Färbung.

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. **1.8-Mesoxalyl-naphthalin, Perinaphthindantrion-(1.2.3)** $C_{13}H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf Oxy-oxo-amino-perinaphthinden (Syst. No. 1877) (Errera, *G.* **43** I, 584; **44** II, 18) und auf Dioxy-oxo-perinaphthinden (Syst. No. 780) (E., *G.* **43** I, 590). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 273° (Zers.) (E., *G.* **43** I, 585). Schwer löslich in Benzol, leichter in Xylol mit roter Farbe. — Geht durch Einw. der Luftfeuchtigkeit oder beim Umkrystallisieren aus sehr verd. Essigsäure in das Hydrat (s. u.), beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das Alkoholat (s. u.) über (E., *G.* **43** I, 584). Gibt bei längerem Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von Reduktionsmitteln Dioxy-oxo-perinaphthinden (Syst. No. 780) (E., *G.* **43** I, 588). Verhalten gegen Sodalösung s. u. beim Alkoholat. Gibt mit Urethan beim Erhitzen auf 130° oder beim Aufbewahren der Lösung in warmem Eisessig eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_5N$ (s. u.) (Calderaro, *G.* **44** II, 393). Liefert mit Harnstoff in heißem Eisessig die Verbindung $C_{10}H_6{<}{CO \atop CO}{>}C{<}{NH \atop NH}{>}CO$ (Syst. No. 3623) (E., Sorgès, *G.* **43** II, 630; C., *G.* **44** II, 389). Liefert mit Anilin in warmem Alkohol 2-Oxy-1.3-dioxo-2-anilino-perinaphthindan $C_{10}H_6{<}{CO \atop CO}{>}C{<}{OH \atop NH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 1604); reagiert analog mit m-Nitro-anilin und p-Toluidin (E., S., *G.* **43** II, 625). Gibt mit o-Phenylendiamin und etwas Essigsäure in Alkohol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3577) (E., *G.* **43** I, 587). — Die wäßr. Lösung erzeugt auf Papier beständige blaue, auf der Haut rasch vergängliche grünblaue Färbungen (E., *G.* **43** I, 586).

Hydrat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) $C_{13}H_8O_4 = C_{10}H_6{<}{CO \atop CO}{>}C(OH)_2$. *B.* Aus Perinaphthindantrion durch Einw. der Luftfeuchtigkeit oder durch Umkrystallisieren aus sehr verd. Essigsäure (Errera, *G.* **43** I, 584, 585). — Goldgelbe Prismen. Gibt das Wasser bei 110° langsam, bei höherer Temperatur rascher ab. Löslich in ca. 50 Tln. warmem und in ca. 500 Tln. kaltem Wasser. Löslich in konz. Sodalösung mit hellgelber Farbe; aus der Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle aus, die bei der Behandlung mit Säuren Perinaphthindantrion zurückbilden. Die Lösung in Essigsäure ist in der Kälte hellgelb, in der Wärme nimmt sie die rote Farbe des wasserfreien Perinaphthindantrions an.

Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) $C_{15}H_{12}O_4 = C_{10}H_6{<}{CO \atop CO}{>}C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Perinaphthindantrion beim Umkrystallisieren aus Alkohol (Errera, *G.* **43** I, 586). — Gelbliche Blättchen. Wird bei 140° alkoholfrei (E.). Liefert beim Kochen mit Sodalösung Acenaphthenchinon, Naphthalidcarbonsäureäthylester $C_{10}H_6{<}{CO \atop CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{>}O$ und ein Produkt, das in sodaalkalischer Lösung bei längerer Einw. von Luft zu Naphthalsäure und Naphthalonsäure $HO_2C\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CO_2H$ oxydiert wird (E., Ajon, *G.* **44** II, 92).

Verbindung $C_{16}H_{13}O_5N = C_{10}H_6{<}{CO \atop CO}{>}C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$(?). *B.* Aus Perinaphthindantrion und Urethan beim Erhitzen auf 130° oder beim Aufbewahren der Lösung in warmem Eisessig (Calderaro, *G.* **44** II, 393). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 140°

(Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Perinaphthindantrion und Cyanursäure.

3-Nitro-1.8-mesoxalyl-naphthalin, 5-Nitro-perinaphthindantrion-(1.2.3) [1] $C_{13}H_5O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_5 < {CO \atop CO} > CO$. *B.* Entsteht in Form des Hydrats (s. u.) beim Kochen des entsprechenden Nitro-dioxy-oxo-perinaphthindens (Syst. No. 780) mit Bromwasser; wird aus dem Hydrat durch Erhitzen über 100° erhalten (CALDERARO, *G.* **45** II, 137). — Rotbraune Krystalle. F: 172—173° (Zers.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in schwach essigsaurer Lösung das entsprechende Nitro-dioxy-oxo-perinaphthinden. Die wäßr. Lösung erzeugt auf Papier eine blaue Färbung.

Hydrat $C_{13}H_7O_6N = O_2N \cdot C_{10}H_5 < {CO \atop CO} > C(OH)_2$. *B.* s. o. — Orangegelbe Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure) (C., *G.* **45** II, 137). Gibt das Wasser bei 125° vollständig ab. Schwer löslich in Benzol, leicht in Eisessig und Alkohol.

4-Nitro-1.8-mesoxalyl-naphthalin, 6-Nitro-perinaphthindantrion-(1.2.3) [2] $C_{13}H_5O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_5 < {CO \atop CO} > CO$. *B.* Entsteht in Form des Hydrats (s. u.) beim Kochen des entsprechenden Nitro-dioxy-oxo-perinaphthindens (Syst. No. 780) mit Bromwasser; wird aus dem Hydrat durch Erhitzen über 100° erhalten (CALDERARO, *G.* **46** I, 265, 266). — Rotbraun. F: 210—212° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung das entsprechende Nitro-dioxy-oxo-perinaphthinden.

Hydrat $C_{13}H_7O_6N = O_2N \cdot C_{10}H_5 < {CO \atop CO} > C(OH)_2$. *B.* s. o. — Orangegelbe Krystalle (C., *G.* **46** I, 266). Gibt das Wasser bei 125° vollständig ab.

2. α.β.γ-Trioxo-α.γ-diphenyl-propan, Diphenyltriketon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 871).* F: 68° (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **43** I, 301). — Gibt mit o-Phenylendiamin in Alkohol in der Kälte 2-Phenyl-3-benzoyl-chinoxalin und das Hydrat des Diphenyltriketon-mono-[o-amino-anils] (Syst. No. 1748), in der Wärme oder in Gegenwart von Essigsäure entsteht fast ausschließlich das Chinoxalin-Derivat (G., CH., *G.* **43** I, 301). Liefert mit Naphthylendiamin-(1.8) in kaltem Alkohol Dibenzoyl-dihydroperimidin $C_{10}H_6 < {NH \atop NH} > C(CO \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 3605) (G., CH., *G.* **44** I, 289).

β-Brom-β-acetoxy-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Acetat des Dibenzoyl-brom-carbinols $C_{17}H_{13}O_4Br = (C_6H_5 \cdot CO)_2CBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 871).* Liefert mit o-Phenylendiamin in Alkohol + Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur 2-Phenyl-3-benzoyl-chinoxalin (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **43** I, 302).

α.γ-Dioxo-β-oximino-α.γ-diphenyl-propan, Isonitrosodibenzoylmethan $C_{15}H_{11}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO)_2C:N \cdot OH$ *(S. 871).* Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3237.

α.γ-Dioxo-β-diazo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoyldiazomethan $C_{15}H_{10}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C:N \vdots N$ [3]. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Stickoxyden auf Dibenzoylmethan (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 2526; **39**, 1491). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 115° (Zers.) (W., B.), 114° (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1915). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol und Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (W., B.). — Entwickelt bei Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure sowie beim Erwärmen mit Salzsäure, Eisessig, Benzaldehyd (W., B., *B.* **37**, 2525) oder Xylol (ST., G.) Stickstoff. Liefert mit Ammoniak Diazoacetophenon und Benzoesäure (W., B., *B.* **39**, 1489). Gibt mit alkoh. Kalilauge Kaliumbenzoat und eine blutrote Lösung (W., B., *B.* **37**, 2525; **39**, 1489). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniumsulfid versetzte alkoh. Lösung entsteht 5-Phenyl-4-benzoyl-1.2.3-thiodiazol (*Hptw.*, Syst. No. 4553) (W., B., *B.* **39**, 1491). Gibt beim Erwärmen mit Anilin unter Entwicklung von 1 Mol Stickstoff α-Benzoyl-phenylessigsäureanilid (W., B., *B.* **37**, 2528; **39**, 1491; vgl. dazu WOLFF, *A.* **394**, 46 Anm. 3; WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* **436**, 93).

---

[1] Im Original als „3-Nitro-perinaphthindantrion" bezeichnet.

[2] Im Original als „4-Nitro-perinaphthindantrion" bezeichnet.

[3] Wird im *Hptw.* entsprechend der früheren Konstitutionsauffassung als 5-Phenyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol (Syst. No. 4553) abgehandelt. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, *Helv.* **4**, 239.

3. Acetyl-dibenzoyl-methan, α.α-Dibenzoyl-aceton $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 872)*.

Desmotropie und Keto-Enol-Gleichgewicht. Die Ketoform des Acetyldibenzoylmethans existiert entgegen früheren Annahmen (vgl. *Hptw.*, *S. 873* und MICHAEL, *A.* **390**, 46) nur in einer Modifikation (s. unten) (DIECKMANN, *B.* **49**, 2204). Die Enolform hat die Konstitution $C_6H_5 \cdot C(OH):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 324). Die gegenseitige Umwandlung der beiden Desmotropen erfolgt bei Abwesenheit alkalischer Agenzien, z. B. in Gefäßen aus Jenaer Glas oder bei Gegenwart geringer Mengen Säuren langsamer als bei Gegenwart von Spuren alkalisch reagierender Stoffe, z. B. von aus gewöhnlichem Glas herausgelöstem Alkali; Geschwindigkeit der Umlagerung der Ketoform bei 110° und 150° und der Enolform bei 95° in Gefäßen aus Jenaer Glas und gewöhnlichem Glas: D., *B.* **49**, 2207, 2208, 2212. Acetyldibenzoylmethan ist im Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur in Methanol, Ameisensäure und Eisessig zu ca. 84%, in absol. Alkohol zu 90%, in Benzol zu 98% enolisiert (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2861; vgl. MEY., *A.* **380**, 219; *B.* **47**, 827). Keto-Enol-Gleichgewicht in absol. Alkohol und Methanol bei verschiedenen Temperaturen: MEY., WILLSON, *B.* **47**, 836. — Über Enolisierung durch Lösungsmittel vgl. a. MICHAEL, *A.* **390**, 60.

Enolform, α-Form $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 872)*. *Darst.* {Man trägt 14 g Benzoylchlorid .... (CL., *A.* **291**, 62}; vgl. dazu MICHAEL, *A.* **390**, 54). — Aus der alkal. Lösung durch Salzsäure gefällte oder aus alkoh. Salzsäure umkrystallisierte Enolform schmilzt in Röhrchen aus Jenaer Glas bei 85° und ketisiert sich bei 85—95° sehr langsam; durch Essigsäure gefälltes und aus Ligroin umkrystallisiertes Enol schmilzt bei 80—85°, erstarrt bei 87—89° und schmilzt bei 99—101° wieder (DIECKMANN, *B.* **49**, 2208). — Gibt bei der Ozonspaltung Benzoesäure und das Hydrat des Methylphenyltriketons (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 324). Nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium keinen Wasserstoff auf (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 640). Gibt mit 1-Acetamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4) eine Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$(?) [s. bei 1-Acetamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Syst. No. 2203]; reagiert analog mit 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(4) (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1541, 1542).

Ketoform $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(vgl. S. 873)*. Schmilzt bei Abwesenheit alkalisch reagierender Stoffe, z. B. in Röhrchen aus Jenaer Glas, bei Gegenwart geringer Mengen Säure oder nach dem Umkrystallisieren aus Acetylchlorid bei 145—147°, 146—149° oder 150—151°; in Röhrchen aus gewöhnlichem Glas kann der Schmelzpunkt durch die unter der Einw. des abgegebenen Alkalis erfolgende Enolisierung (s. o.) bis auf 107—110° herabgesetzt werden (DIECKMANN, *B.* **49**, 2204, 2206; vgl. MICHAEL, *A.* **390**, 58). — Wird von Ozon nicht angegriffen (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 325).

4. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_3$.

1. ***α-Acetyl-α.β-dibenzoyl-äthan*** $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Benzoylaceton in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BODFORSS, *B.* **51**, 199). — Würfel. F: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt, frisch dargestellt, mit $FeCl_3$ in Alkohol eine braune Färbung. Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht α.β-Dibenzoyl-äthan.

2. ***Propionyl-dibenzoyl-methan*** $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen.

Enolform $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$(?). *B.* Man setzt ω-Propionyl-acetophenon in Äther bei Gegenwart von etwas Wasser mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Essigsäure und CO_2 (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **390**, 73). — Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Sodalösung. — Geht beim Aufbewahren in die Ketoform vom Schmelzpunkt 122—122,5° über; durch Chloroform wird diese Umwandlung verzögert. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung. Verhalten gegen Trialkylamine: M., H., *A.* **390**, 87.

Ketoform vom Schmelzpunkt 122—122,5°, β-Ketoform $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$[1]). *B.* Aus der Enolform beim Aufbewahren (M., H., *A.* **390**, 75). Aus der Ketoform vom Schmelzpunkt 151—153° beim Behandeln mit Lösungsmitteln (M., H., *A.* **390**, 84). — Prismen (aus Eisessig). F: 122—122,5°. — Löst sich in Eisessig und 50%igem

[1]) Beim Acetyldibenzoylmethan (s. o.) hat DIECKMANN (*B.* **49**, 2203) nachgewiesen, daß die „β-Ketoform" (F: 107—110°) mit der „γ-Ketoform" (F: ca. 149°) identisch ist, und daß der niedrigere Schmelzpunkt auf teilweise Enolisierung durch alkalische Agenzien zurückzuführen ist. Es ist wohl zulässig, dieselben Beziehungen für die beiden Ketoformen des Propionyl-dibenzoylmethans anzunehmen.

Alkohol unverändert, in anderen Lösungsmitteln unter teilweiser Umwandlung in die Enolform. Wird durch Sodalösung bei längerer Einw. teilweise gelöst. Geht beim Kochen mit Acetylchlorid in die Ketoform vom Schmelzpunkt 151—153° über. Gibt beim Erhitzen mit 80%iger Essigsäure Dibenzoylmethan. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung nach einiger Zeit eine rote Färbung. Verhalten gegen Trialkylamine: M., H., *A.* **390**, 88.

Ketoform vom Schmelzpunkt 151—153°, γ-Ketoform $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man krystallisiert die Ketoform vom Schmelzpunkt 122—122,5° aus 50%igem Alkohol um, erhitzt 2—3 Stdn. auf 100—102° und erhitzt schließlich mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (M., H., *A.* **390**, 81). — Prismen. F: 151—153°. — Geht bei 100° langsam in die Ketoform vom Schmelzpunkt 122—122,5° über. Ist in Eisessig, Dichloräthylen und Chloroform unverändert löslich, geht beim Auflösen in anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig in die Ketoform vom Schmelzpunkt 122—122,5° über. Verhält sich gegen Sodalösung und Eisenchlorid wie die Ketoform vom Schmelzpunkt 122—122,5°. Verhalten gegen Trialkylamine: M., H., *A.* **390**, 88.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{15}H_8O_3$.

1. ***9.10.1¹-Trioxo-1-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 1-Formyl-anthrachinon, Anthrachinon-aldehyd-(1)*** $C_{15}H_8O_3 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot CHO$.

4-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(1) $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2Cl\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon durch Oxydation mit Mangandioxyd und Schwefelsäure bei ca. 40° (AGFA, D. R. P. 267081; *C.* **1913** II, 1906; *Frdl.* **11**, 593). — F: 210°. Löslich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Blau übergeht.

2. ***9.10.2¹-Trioxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Formyl-anthrachinon, Anthrachinon-aldehyd-(2)*** $C_{15}H_8O_3 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 874)*. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon durch Oxydation mit Mangandioxyd und Schwefelsäure (AGFA. D. R. P. 267081; *C.* **1913** II, 1906; *Frdl.* **11**, 593) oder durch Oxydation mit Chromschwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid und Verseifung des entstandenen Diacetats mit Salzsäure (Ullmann, Klingenberg, *B.* **46**, 715). Beim Erwärmen von ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° (U., K., *B.* **46**, 718). Durch Erhitzen von 4'-Dibrommethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 293981; *C.* **1916** II, 618; *Frdl.* **12**, 921) oder von 4'-Formyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 120—160° (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 293981). — Gelbliche Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 188° bis 189° (korr.) (U., K., *B.* **46**, 716). Sehr wenig löslich in heißem Äther, heißem Ligroin und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol, Eisessig und Aceton, sehr leicht in Pyridin und Anilin (U., K.). — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2) (Eckert, *M.* **35**, 292). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat β-[Anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure (E., *M.* **35**, 290). Gibt beim Kochen mit Harnstoff in Pyridin einen gelben, beim Kochen mit Thioharnstoff in Pyridin einen roten Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 241805; *C.* **1912** I, 180; *Frdl.* **10**, 748). Liefert mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthrachinon (U., K., *B.* **46**, 720). Gibt mit 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) in heißem Eisessig die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3888); reagiert analog mit den Azofarbstoffen aus 1- bezw. 2-Diazo-anthrachinon und β-Naphthylamin (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 291983; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 406). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 242° (korr.) (U., K., *B.* **46**, 719).

$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot HC{<}^{N=}_{N(C_6H_5)-N=}$ [an Naphthalinring kondensiert]

Verbindung mit saurem Natriumsulfit $C_{15}H_8O_3 + NaHSO_3$. Fast farblose Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol (Ullmann, Klingenberg, *B.* **46**, 720).

Monoxim $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. Strohgelbe Nadeln. F: 238° bis 239° (Ullmann, Klingenberg, *B.* **46**, 719). Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Benzol und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig mit gelber Farbe.

Azin $C_{30}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-aldehyd-(2) und Hydrazinhydrat in essigsaurer Lösung (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 720). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 410°. Unlöslich in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in heißem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Monosemicarbazon $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 397° (korr.) (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 719). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in heißem Eisessig mit schwach gelber Farbe, leicht löslich in heißem Anilin und heißem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_2Cl\cdot CHO$ *(S. 874)*. *B.* Zur Bildung aus 1-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon (BASF, D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371; *Frdl.* **8**, 307) vgl. ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 745. — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 198,5° (korr.) (U., B.). Unlöslich in Äther und Alkohol, löslich in heißem Eisessig, Benzol und Toluol mit schwach gelber Farbe, sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol (U., B.). — Gibt beim Kochen mit Natriumbichromat und Eisessig 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) (U., B., *B.* **49**, 746). Liefert beim Kochen mit Kupferpulver und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol oder Naphthalin Dianthrachinonyl-(1.1′)-dialdehyd-(2.2′) (BASF, D. R. P. 241472; *C.* **1912** I, 174; *Frdl.* **10**, 687). Gibt bei der Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und darauffolgenden Oxydation einen nachchromierbaren Triarylmethanfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 258517; *C.* **1913** I, 1556; *Frdl.* **11**, 239). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 269° (korr.; Zers.) (U., B., *B.* **49**, 745).

Monoxim $C_{15}H_8O_3NCl = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_2Cl\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 232° (korr.; Zers.) (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 746). Schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol und in heißem Eisessig. Löslich in alkoh. Natronlauge mit roter Farbe.

3-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_2Cl\cdot CHO$. *B.* Aus 3.ω.ω-Trichlor-2-methyl-anthrachinon durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 254450; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 546). Beim Erhitzen von 3-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 130° (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 559). — Blaßgelbe Nadeln (aus Toluol), Blättchen (aus Eisessig). F: 237° (korr.) (U., D.), 229° (BASF). Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Eisessig, leicht löslich in siedendem Benzol, sehr leicht in warmem Pyridin und Nitrobenzol (U., D.). — Gibt bei der Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und darauffolgenden Oxydation einen nachchromierbaren Triarylmethanfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 258517; *C.* **1913** I, 1556; *Frdl.* **11**, 239). — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 265—267° (U., D., *B.* **47**, 560).

Monoxim $C_{15}H_8O_3NCl = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_2Cl\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbe Krystalle. F: 272° (Zers.) (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 560). Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem, leicht in heißem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in alkoh. Natronlauge mit orangeroter Farbe.

5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Anthrachinon-aldehyd-(2) (ECKERT, *M.* **35**, 292) oder auf β-[Anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure (E., *M.* **35**, 291). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 268°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig und Chlorbenzol. Die Lösungen in Pyridin und Anilin sind in der Kälte gelb, in der Wärme rot. Unlöslich in Alkalien. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen rot unter Entwicklung von SO_2 und Bildung eines in Alkali mit violetter Farbe löslichen Produkts. — Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 312°. — Verbindung mit saurem Natriumsulfit $C_{15}H_7O_5N + NaHSO_3$. Blaßgelber, krystallinischer Niederschlag.

Azin $C_{30}H_{14}O_8N_4 = O_2N\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot NO_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol) (ECKERT, *M.* **35**, 293). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

2. **2-Benzoyl-indandion-(1.3), 1.3-Dioxo-2-benzoyl-hydrinden, α.γ-Diketo-β-benzoyl-hydrinden** $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen (*S. 874*). *B.* Aus 1-Oxo-3-imino-2-benzoyl-hydrinden (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3335). Beim Kochen von Indandion-(1.3) mit Phthalsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol (DAS, GHOSH, *Am. Soc.* **41**, 1223).

2-Benzoyl-indandion-(1.3)-imid-(1), 1-Oxo-3-imino-2-benzoyl-hydrinden $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{C(:NH) \atop CO}\rangle CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben α-Benzoyl-α-[o-cyan-benzoyl]-aceton bei der Umsetzung von o-Cyan-benzoylchlorid mit Natriumbenzoylaceton in Äther oder Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3335). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 237°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 2-Benzoyl-indandion-(1.3).

3. Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_3$.

1. ***1-Methyl-1-benzoyl-indandion-(2.3), 2.3-Dioxo-1-methyl-1-benzoyl-hydrinden*** $C_{17}H_{12}O_3 = {C_6H_4\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop OC\text{——}CO}$. *B.* Aus 1-Methyl-indandion-(2.3) bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3049). — Gelbliche Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol + Ligroin). F: 195° (Zers.).

5-Nitro-1-methyl-1-benzoyl-indandion-(2.3), 5-Nitro-2.3-dioxo-1-methyl-1-benzoyl-hydrinden $C_{17}H_{11}O_5N = {O_2N\cdot C_6H_3\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop OC\text{——}CO}$. *B.* Aus 5-Nitro-1-methyl-indandion-(2.3) und Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — Gibt beim Kochen mit Alkohol Benzoesäureäthylester.

2. ***2-Methyl-2-benzoyl-indandion-(1.3), 1.3-Dioxo-2-methyl-2-benzoyl-hydrinden*** $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-Methyl-indandions-(1.3) und Benzoylchlorid in Chloroform (HANTZSCH, GAJEWSKI, *A.* **392**, 302). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., G., *A.* **392**, 311. — Gibt bei der Zersetzung durch Alkalien eine bei 58° schmelzende Säure.

9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. **10-Oxo-1.9-oxalyl-9.10-dihydro-anthracen, 4.10-Oxalyl-anthron-(9)** $C_{16}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Aceanthrenchinon (S. 436) mit 10%iger Kalilauge (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1204). — Bordeauxrote Nadeln (aus Aceton). F: 283° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Benzol, leichter in Alkohol und Aceton. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig oder mit Salpetersäure (D: 1,48) Anthrachinon-carbonsäure-(1). Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder Ammoniak: L., K., *B.* **47**, 1206. Liefert mit methylalkoholischer Salzsäure einen Methyläther (Syst. No. 783). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe. Das Monophenylhydrazon schmilzt bei ca. 244° (Zers.). — $AgC_{16}H_7O_3$. Rotbraun.

[Formel: OC——CO / CH / CO]

Monoxim $C_{16}H_9O_3N = OC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3}\rangle{CH\cdot CO \atop C:N\cdot OH}$ oder $OC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3}\rangle{CH\cdot C:N\cdot OH \atop CO}$. Braune Stäbchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 234° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1206). Leicht löslich in Sodalösung. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240).

[Formel: N / HO·C C·OH / C / CO]

2. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_3$.

1. *α-Dimethylmalonylfluorenon, „α-Fluorenondimethylindandion“* $C_{18}H_{12}O_3$ $= C_6H_4\!<\!\!\frac{}{CO}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus „α-Fluorendimethylindandion“ (S. 435) beim Kochen mit Natriumbichromat in Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 52). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 263°; die Schmelze ist rot. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. Gibt mit der nachfolgenden Verbindung Schmelzpunktsdepression. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

2. *β-Dimethylmalonylfluorenon, „β-Fluorenondimethylindandion“* $C_{18}H_{12}O_3$ $= C_6H_4\!<\!\!\frac{}{CO}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus „β-Fluorendimethylindandion“ (S. 435) beim Kochen mit Natriumbichromat in Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 52). — Nadeln (aus Eisessig). F: 263°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Benzol und heißem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Gibt mit der vorangehenden Verbindung Schmelzpunktsdepression. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge x.x-Dimethylmalonyl-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1323).

3. **Acetyl-dicinnamoyl-methan, α.α-Dicinnamoyl-aceton** $C_{21}H_{18}O_3 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man setzt Cinnamoylaceton in absol. Äther mit Natriumamid um und behandelt die entstandene Natriumverbindung mit Zimtsäurechlorid (LAMPE, MILOBĘDZKA, *B.* **46**, 2239). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112—114°. — Geht beim Kochen mit 50%iger Essigsäure in Dicinnamoylmethan über. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe fluorescierende Lösung. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. **Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden], Bindon** $C_{18}H_{10}O_3 =$ $C_6H_4\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!C:C\!<\!\!\frac{C_6H_4}{CH_2}\!\!>\!CO$ oder $C_6H_4\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!CH\cdot C\!\!\lessdot\!\!\frac{C_6H_4}{CH}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 876)*. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, ZORTMAN, *A.* **392**, 322; WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50**, 190 Anm. 2. — Bindon ist die Ketoform; beim Ansäuern der violetten Lösungen der Salze erhält man eine violette Enolform, die sich rasch wieder in die Ketoform umlagert (H., Z., *A.* **392**, 323). — F: 208—210° (H., Z., *A.* **392**, 324). Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe, schwer löslich in Alkohol mit violettroter Farbe (H., Z.). Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform und Extinktionskoeffizienten der Lösung in Benzol: H., Z., *A.* **392**, 326, 327. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol C-Methylbindon (S. 485) (H., Z., *A.* **392**, 325). {Gibt beim Erhitzen .... mit primären aromatischen Aminen .... (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3138}; W., SCH., *B.* **50**, 193); beim Erhitzen von Bindon mit 6 Tln. Anilin und 1 Tl. Eisessig auf dem Wasserbad entsteht Indandion-(1.3)-dianil (Syst. No. 1604) (W., PFANNENSTIEL, *B.* **50**, 188). Bindon liefert mit Äthylanilin in siedendem Eisessig 1-Äthylanilino-3-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-inden $C_6H_4\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!C:C\!<\!\!\frac{CH}{C_6H_4}\!\!>\!C\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1874) (W., SCH., *B.* **50**, 195). Gibt mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 200° 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-inden $C_6H_4\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!C:C\!<\!\!\frac{CH}{C_6H_4}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1874) (W., SCH., *B.* **50**, 197). Einw. von Diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$: W., SCH., *B.* **50**, 198. Beim Kochen von Bindon mit Phenylglykokoll, N.N'-Diphenyl-harnstoff oder N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Eisessig entsteht Bindonmonoanil (W., SCH., *B.* **50**, 192). Bindon gibt mit Sulfanilsäure in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat Bindon-mono-p-sulfoanil (W., SCH., *B.* **50**, 194). — $NaC_{18}H_9O_3$. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., Z., *A.* **392**, 326.

Brombindon $C_{18}H_9O_3Br = C_6H_4\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!C:C\!<\!\!\frac{C_6H_4}{CHBr}\!\!>\!CO$ oder $C_6H_4\!<\!\!\frac{CO}{CO}\!\!>\!CH\cdot C\!<\!\!\frac{C_6H_4}{CBr}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 877)*. F: 204—205° (HANTZSCH, ZORTMAN, *A.* **392**, 325). Löst sich in Alkalien mit dunkelviolettroter Farbe; wird durch Säuren unverändert gefällt.

2. **C-Methyl-bindon** $C_{19}H_{12}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH(CH_3)}>CO$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Bindon und Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (HANTZSCH, ZORTMAN, *A.* **392**, 325). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Extinktionskoeffizienten der Lösung in Benzol: H., Z., *A.* **392**, 327. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe.

11. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_3$.

Tribenzoylmethan und [α-Oxy-benzal]-dibenzoyl-methan, α-Phenyl-β.β-dibenzoyl-vinylalkohol $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_3CH$ und $(C_6H_5\cdot CO)_2C:C(OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 877)*.

a) Enolform, α-Form $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2C:C(OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 877)*. *B.* Man fügt 5 g Phenyl-[α-oxy-styryl]-keton (Dibenzoylmethan) zu einer Suspension von 0,5 g Natrium in absol. Äther, fügt nach 24 Stdn. 5 g Benzoylchlorid zu, erhitzt einige Stunden, verdünnt mit Wasser, säuert die wäßr. Schicht mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther; als Nebenprodukt erhält man eine geringe Menge der Ketoform (ABELL, *Soc.* **101**, 998). — Das durch Fällen der alkal. Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhaltene alkalifreie Enol schmilzt in Röhrchen aus Jenaer Glas bei 155°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt erneut bei ca. 240—245° (Schmelzpunkt der Ketoform); in Röhrchen aus gewöhnlichem Glas geht das Enol, ohne vorher zu schmelzen, in das Keton über und schmilzt dann bei 223—230°; dasselbe Verhalten zeigt mit Essigsäure gefälltes Enol, das noch Alkali enthält, auch in Röhrchen aus Jenaer Glas (DIECKMANN, *B.* **49**, 2210). Die von CLAISEN (*A.* **291**, 95) beobachtete momentane Umwandlung in die Ketoform durch Lösungsmittel ist durch Gegenwart von Alkalien bedingt; bei Abwesenheit von Alkalien erfolgt die Umwandlung erheblich langsamer (D.).

b) Ketoform, β-Form $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_3CH$ *(S. 878)*. *B.* {Aus der Enolform .... beim Übergießen mit Alkohol .... (CLAISEN, *A.* **291**, 95}; vgl. dazu DIECKMANN, *B.* **49**, 2210). — Schmilzt in Röhrchen aus Jenaer Glas bei 245—250°, in Röhrchen aus gewöhnlichem Glas oder bei Gegenwart von alkalischen Agenzien bei ca. 223—230° (D., *B.* **49**, 2209).

12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O_3$.

1. ***1-Benzoyl-anthrachinon, Phenyl-anthrachinonyl-(1)-keton*** $C_{21}H_{12}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid, Benzol und $AlCl_3$ (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 837). — Gelbliches Krystallpulver. F: 229°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb, wird auf Zusatz von Kupferpulver grün und scheidet dann beim Verdünnen mit Wasser einen blauvioletten Niederschlag ab. Die Lösung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ist rot.

1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon, [4-Chlor-phenyl]-anthrachinonyl-(1)-keton $C_{21}H_{11}O_3Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid, Chlorbenzol und $AlCl_3$ (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 835). — Bräunlichgelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 238° (unkorr.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumpulver in konz. Schwefelsäure grüne Krystalle einer Schwefelsäureverbindung, die beim Behandeln mit Wasser violettblaues α.α'-Bis-[4-chlor-phenyl]-α.α'-di-anthrachinonyl-(1)-äthylenglykol(?) (Syst. No. 864) liefert (SCH., *B.* **48**, 973; SCH., IRINEU, *B.* **49**, 391). Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak: SCH., I., *B.* **49**, 394. Gibt mit Hydrazinhydrat in Toluol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3578) (SCH., *B.* **48**, 836). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, wird auf Zusatz von etwas Kupferpulver grün und scheidet dann auf Zusatz von Wasser einen violettblauen Niederschlag (s. o.) aus (SCH., *B.* **48**, 836). Die Lösung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ist rot (SCH., *B.* **48**, 836).

N—N=C·C_6H_4Cl; C; CO (Strukturformel)

2. ***2-Benzoyl-anthrachinon, Phenyl-anthrachinonyl-(2)-keton*** $C_{21}H_{12}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$.

1-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon, Phenyl-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-keton $C_{21}H_{11}O_3Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid, Benzol und $AlCl_3$ bei 60° (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, *B.* 51, 1233). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 196°. — Liefert mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 170° bis 175° 1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon.

3-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon, Phenyl-[3-chlor-anthranchinonyl-(2)]-keton $C_{21}H_{11}O_3Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit PCl_5 in Benzol, destilliert die Hälfte des Benzols ab und erhitzt nach Zusatz von $AlCl_3$ einige Stunden zum Sieden (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47, 566). — Fast farblose Tafeln (aus Eisessig). F: 199° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Nitrobenzol, löslich in kaltem Pyridin. — Gibt mit konz. Ammoniak und etwas Kupferpulver bei 190—200° 3-Amino-2-benzoyl-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb.

2-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon, [4-Chlor-phenyl]-anthrachinonyl-(2)-keton $C_{21}H_{11}O_3Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid und Chlorbenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* 1913 I, 576; *Frdl.* 11, 628). — Gibt mit Aminoanthrachinonen bei Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol Küpenfarbstoffe.

1-Chlor-2-[2.4-dichlor-benzoyl]-anthrachinon, [2.4-Dichlor-phenyl]-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-keton $C_{21}H_9O_3Cl_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid und m-Dichlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BASF, D. R. P. 272297; *C.* 1914 I, 1387; *Frdl.* 11, 669). — Liefert mit Natriumsulfid in siedendem verdünntem Alkohol 6-Chlor-3.4-phthalyl-thioxanthon (Formel I). Gibt mit p-Toluolsulfamid in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Kupferoxyd in siedendem Nitrobenzol 6-Chlor-3.4-phthalyl-acridon (Formel II).

I. [Strukturformel: Cl, S, CO, CO, CO]   II. [Strukturformel: Cl, HN, CO, CO, CO]

2. Trioxo-Verbindungen $C_{22}H_{14}O_3$.

1. ***2-Phenyl-2-benzoyl-indandion-(1.3)*** $C_{22}H_{14}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 379)*. Ist als 1-Benzoyloxy-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) (Syst. No. 905) erkannt worden (HANTZSCH, *A.* 392, 300).

2. ***1-p-Toluyl-anthrachinon, p-Tolyl-anthrachinonyl-(1)-keton*** $C_{22}H_{14}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid in Toluol bei 15—20° mit $AlCl_3$ (SCHAARSCHMIDT, *B.* 48, 837). — Plättchen (aus Eisessig). F: 200°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kupfer- oder Aluminiumpulver grün und gibt dann mit Wasser einen blauen Niederschlag. Die Lösung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ist rot.

3. ***2-p-Toluyl-anthrachinon, p-Tolyl-anthrachinonyl-(2)-keton*** $C_{22}H_{14}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid, Toluol und $AlCl_3$ bei 65—75° (SCHAARSCHMIDT, *B.* 48, 838). — Krystalle (aus Toluol). F: 181—182°. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure und Acetylierung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid und Natriumacetat neben anderen Verbindungen 10-Acetoxy-2-p-toluyl-anthracen (Syst. No. 758) (SCH., IRINEU, *B.* 49, 392). Durch Reduktion mit Zinkstaub und 20%igem Ammoniak und Kochen des Reaktionsproduktes mit Eisessig entsteht das Acetat des p-Tolyl-anthryl-(2)-carbinols (SCH., I., *B.* 49, 395). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe (SCH.). Die Lösung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ist grün (SCH.).

1-Chlor-2-p-toluyl-anthrachinon, p-Tolyl-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-keton $C_{22}H_{13}O_3Cl = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit PCl_5 in Toluol, trägt in die erhaltene Lösung nach dem Erkalten $AlCl_3$ ein und erwärmt 2 Stdn. auf 50—70° (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 838). — Schwach bräunliche Krystalle (aus Eisessig). F: 193°. — Die Lösung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ist rotbraun.

3. Trioxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_3$.

1. *2-o-Tolyl-2-benzoyl-indandion-(1.3)* $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 879).* Ist als 1-Benzoyloxy-2-o-tolyl-inden-(1)-on-(3) zu formulieren (HANTZSCH, *A.* **392**, 300).

2. *2-m-Tolyl-2-benzoyl-indandion-(1.3)* $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 879).* Ist als 1-Benzoyloxy-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3) zu formulieren (HANTZSCH, *A.* **392**, 300).

13. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3$.

Trioxo-Verbindungen $C_{21}H_{10}O_3$.

1. ***2.3-Phthalyl-fluorenon,*** „Anthrachinon-(2.3)-fluorenon" $C_{21}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3-Amino-2-benzoyl-anthrachinon mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure, versetzt das Reaktionsgemisch mit etwas Kupferpulver und erwärmt auf dem Wasserbad (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 568). Beim Schmelzen von 3.4-Phthalyl-fluorenon mit Ätzkali bei 220—225° und Behandeln des entstandenen Säuregemisches mit konz. Schwefelsäure (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, *B.* **51**, 1236). — Schwach rotgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 365° (korr.) (U., D.). Unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit schwach gelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot (U., D.). — Gibt eine grüne Hydrosulfitküpe, aus der Baumwolle schwach gelb gefärbt wird (U., D.).

2. ***3.4-Phthalyl-fluorenon,*** „Anthrachinon-(2.1)-fluorenon" $C_{21}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon mit Nitrosylschwefelsäure, verdünnt die Diazolösung mit Eiswasser und erwärmt nach Zusatz von Kupferpulver auf dem Wasserbad (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, *B.* **51**, 1234). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 317°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Toluol, Pyridin und Nitrobenzol. — Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali ein Gemisch von Säuren, aus dem man bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure 2.3-Phthalyl-fluorenon (s. o.) erhält. Gibt eine rote Hydrosulfitküpe.

14. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{25}H_{14}O_3$.

1. ***2-Naphthoyl-(1)-anthrachinon, α-Naphthyl-β-anthrachinonyl-keton*** $C_{25}H_{14}O_3 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben β-Naphthyl-β-anthrachinonyl-keton aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid, Naphthalin und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 75—80° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 155). — Hellbraune Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 166° bis 166,5°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Pyridin, schwerer in Essigester und Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140—145° 6.7-Phthalyl-1.9-benzanthron-(10) (S. 488) (SCH., S.; vgl. SCH., D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun, die Hydrosulfitküpe ist grün (SCH., S.).

2. ***2-Naphthoyl-(2)-anthrachinon, β-Naphthyl-β-anthrachinonyl-keton*** $C_{25}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben α-Naphthyl-β-anthrachinonyl-keton aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid, Naphthalin und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 75—80° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 155). — Citronengelbe, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 176° bis 177°. — Verändert sich nicht beim Erhitzen mit $AlCl_3$. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

2. **Verbindung** $C_{26}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Ist die von FECHT (*B.* **40**, 3890) als polymeres α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrinden $(C_{17}H_{12}O_2)_x$ *(Hptw. Bd. VII, S. 824)* und von RADULESCU (*C.* **1912** II, 1364) als Anhydro-bis-[indan-indandion-(1.3)-spiran-(2.2')] $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C<^{CO \cdot C_6H_4}_{C=\!=\!=C}$ $^{C_6H_4 \cdot CH_2}>C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ formulierte Verbindung (RADULESCU, JONESCU, *C.* **1924** I, 2249). — *B.* Neben Indan-indandion-(1.3)-spiran-(2.2') (S. 433) bei der Umsetzung von Indandion-(1.3) mit o-Xylylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat (R.; vgl. R., J.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 262° (R., J.). — Einw. von alkoh. Kalilauge und von Phenylhydrazin: R.; R., J.

$$C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$$
$$C_6H_4<^{\overset{\|}{C}}_{CO}>C<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_4$$

3. **Phenyl-tribenzoyl-methan** $C_{28}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_3$ *(S. 881)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° (HAHN, MURRAY, *Am. Soc.* **36**, 1489). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

15. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_3$.

1. **6.7-Phthalyl-1.9-benzanthron-(10), 6.7-Phthalyl-peribenzanthron** $C_{25}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthyl-β-anthrachinonyl-keton mit $AlCl_3$ auf 140—145° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 157; vgl. SCH., D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Anilin). F: 325—326° (unkorr.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 6.7-Phthalyl-anthrachinon-carbonsäure-(1). Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine grüne Küpe, aus der Baumwolle gelb gefärbt wird. Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein schwarzblauer Küpenfarbstoff. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

2. **α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-δ-acetyl-β-amylen** $C_{31}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen (S. 454) oder α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien (S. 454) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2051). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°.

16. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_3$.

Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 881)*. *B.* Aus Tribenzoylenbenzol-tricarbonsäure (Syst. No. 1391) durch Erhitzen des Calciumsalzes mit Calciumhydroxyd (DZIEWOŃSKI, *B.* **46**, 2159).

17. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_3$.

Trioxo-Verbindungen $C_{34}H_{22}O_3$.

1. ***Anhydro-bis-[indan-indandion-(1.3)-spiran-(2.2')]*** $C_{34}H_{22}O_3 = C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C<^{CO \cdot C_6H_4}_{C=\!=\!=C}$ $^{C_6H_4 \cdot CH_2}>C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. Die von RADULESCU (*C.* **1912** II, 1364) so formulierte Verbindung hat nach R., JONESCU (*C.* **1924** I, 2249) die Zusammensetzung $C_{26}H_{16}O_3$ und die oben angegebene Konstitution.

2. ***Anhydro - bis - [di-hydrindon - (1) - spiran - (2.2')]*** $C_{34}H_{22}O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C\langle{}^{CO\cdot C_6H_4}_{}$ $C=C$ ${}^{C_6H_4\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_4$(?). *B.* Aus Dibenzylmalonylchlorid bei der Destillation mit $AlCl_3$ unter gewöhnlichem Druck (LEUCHS, RADULESCU, *B.* **45**, 200). In geringer Menge bei der Destillation von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') (S. 434) mit $AlCl_3$ oder mit Natriumacetat (L., R., *B.* **45**, 201). — Hellrote Nadeln (aus Eisessig). F: 256—257°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, heißem Benzol und Alkohol mit gelber Farbe, leichter in warmem Chloroform, Aceton und Eisessig. Löslich in Natronlauge und Ammoniak mit blauvioletter Farbe, unlöslich in Sodalösung. Die ammoniakalische Lösung wird beim Erhitzen mit Zinkstaub entfärbt.

18. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-52}O_3$.

3.5.8-Tribenzoyl-pyren $C_{37}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Neben 3.8-Dibenzoyl-pyren aus Pyren und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (SCHOLL, D. R. P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682; SCH., SEER, *A.* **394**, 162). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 239—240°. — Gibt mit $AlCl_3$ bei raschem Erhitzen auf 160° Benzoylpyranthron (s. u.); bei langsamem Erhitzen werden die Benzoylgruppen wieder abgespalten. Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 170° entsteht Pyranthron (S. 463). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot.

$C_6H_5\cdot CO\cdot$ $\cdot CO\cdot C_6H_5$ $\cdot CO\cdot C_6H_5$

19. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-56}O_3$.

Benzoylpyranthron $C_{37}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5.8-Tribenzoyl-pyren bei raschem Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 160° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 164). — Metallglänzende, rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

CO $\cdot CO\cdot C_6H_5$ C CH HC C CO

20. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-70}O_3$.

3.5.8-Tri-α-naphthoyl-pyren(?) [1]) $C_{49}H_{28}O_3$, s. nebenstehende Formel (?). *B.* Aus Pyren und α-Naphthoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, D.R.P. 239761; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 682). — F: 218—219°. — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 155° ein Produkt, das sich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit blauer Farbe auflöst.

$C_{10}H_7\cdot CO\cdot$ $\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ (?) $\cdot CO\cdot C_{10}H_7$

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. **1-Acetyl-cyclohexantrion-(2.4.6)** $C_8H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}\rangle CO$ ist desmotrop mit 2-Acetyl-phloroglucin, Syst. No. 798.

2. **1.1-Dimethyl-3-butyryl-cyclohexantrion-(2.4.6), Butyrylfilicinsäure** $C_{12}H_{16}O_4 = OC\langle{}^{CH(CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO}_{CH_2 \text{———————} CO}\rangle C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen (*S. 885*).

S. 885, Z. 3 v. o. statt „Syst. No. 4865" lies „Bd. VIII, S. 576".

[1]) Bezifferung von Pyren s. S. 305 Anm.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Cyclohexen-(1)-tetron-(3.4.5.6), Dichinoyl $C_6H_2O_4 = OC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CH:CH\end{smallmatrix}>CO$.

Cyclohexen-(1)-dion-(4.6)-dioxim-(3.5), Dichinoyldioxim bezw. **2.4-Dinitroso-resorcin** $C_6H_4O_4N_2 = OC<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO\\CH=\!=\!=CH\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C<\begin{smallmatrix}C(NO)\cdot C(OH)\\CH=\!=\!=CH\end{smallmatrix}>C\cdot NO$ *(S. 885)*. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 812.

S. 885, Zeile 19 v. u. statt „C. 1989" lies „C. 1909".

2. 1-Methyl-cyclohexen-(1)-tetron-(3.4.5.6), Methyldichinoyl, Toludichinoyl $C_7H_4O_4 = OC<\begin{smallmatrix}CO-\!-\!-CO\\C(CH_3):CH\end{smallmatrix}>CO$.

1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)-dioxim-(4.6) bezw. **2.4-Dinitroso-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, Dinitrosoorcin** $C_7H_6O_4N_2 = HO\cdot N:C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(:N\cdot OH)\\C(CH_3)=\!=\!=CH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $ON\cdot C<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(NO)\\C(CH_3)=\!=\!=CH\end{smallmatrix}>C\cdot OH$ *(S. 887)*. Elektrische Leitfähigkeit in Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen: SLUITER, *C.* 1912 II, 1273.

3. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_4$.

Bis-[3.5-dioxo-cyclohexen-(1)-yl] $C_{12}H_{10}O_4 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$.

Bis-[2.4.4.6.6-pentachlor-3.5-dioxo-cyclohexen-(1)-yl], „Dekachlordiresorcin" $C_{12}O_4Cl_{10} = Cl_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl\\CO\cdot CCl_2\end{smallmatrix}>C\cdot C<\begin{smallmatrix}CCl\cdot CO\\CCl_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CCl_2$. *B.* Beim Einleiten eines kräftigen Chlorstroms in ein nicht gekühltes Gemisch aus 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl und Eisessig (v. FRIEDRICHS, *C.* 1916 I, 975). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170—177°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

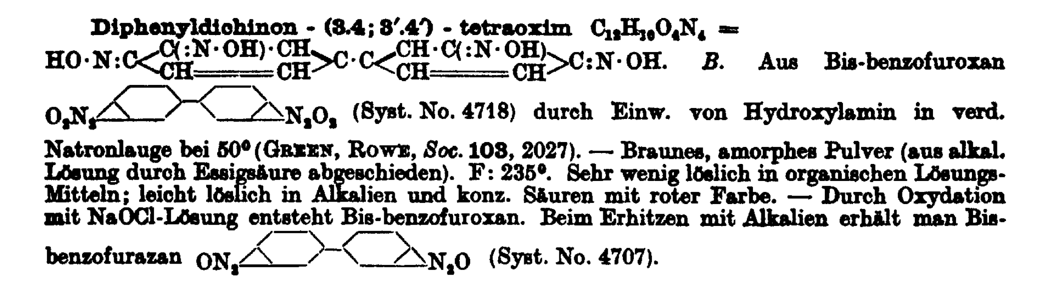
4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{12}H_6O_4$.

1. ***Bis-[3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl], Diphenyldichinon-(2.5; 2'.5'), Di-p-chinon*** $C_{12}H_6O_4 = HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\CH\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\CO\cdot CH\end{smallmatrix}>CH$ *(S. 892)*. Gelbe Blätter (aus Eisessig), rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 196° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 605).

Diphenyldichinon-(2.5; 2'.5')-dioxim-(5.5') bezw. **5.5'-Dinitroso-2.2'-dioxy-diphenyl** $C_{12}H_8O_4N_2 = HC<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH\\CH-\!-\!-\!-CO\end{smallmatrix}>C\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot C(:N\cdot OH)\\CO-\!-\!-\!-CH\end{smallmatrix}>CH$ bezw. [Strukturformel: zwei verbundene Benzolringe, je mit NO oben und OH unten]. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und Natriumnitrit in verd. Essigsäure bei 0° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 604). — Dunkelgelbes Krystallpulver. Färbt sich oberhalb 200° allmählich dunkel; verpufft bei 227—228°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Löst sich in verd. Alkalien mit brauner Farbe. — Verharzt beim Kochen mit Alkohol.

2. ***Bis-[3.4-dioxo-cyclohexadien-(1.5)-yl], Diphenyldichinon-(3.4; 3'.4'), Di-o-chinon*** $C_{12}H_6O_4 = OC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>C\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\CH:CH\end{smallmatrix}>CO$.



Diphenyldichinon-(3.4;3'.4')-tetraoxim $C_{12}H_{10}O_4N_4$ = HO·N:C<C(:N·OH)·CH / CH═══CH>C·C<CH·C(:N·OH) / CH═══CH>C:N·OH. *B.* Aus Bis-benzofuroxan O_2N_2<...>N_2O_2 (Syst. No. 4718) durch Einw. von Hydroxylamin in verd. Natronlauge bei 50° (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2027). — Braunes, amorphes Pulver (aus alkal. Lösung durch Essigsäure abgeschieden). F: 235°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und konz. Säuren mit roter Farbe. — Durch Oxydation mit NaOCl-Lösung entsteht Bis-benzofuroxan. Beim Erhitzen mit Alkalien erhält man Bis-benzofurazan ON_2<...>N_2O (Syst. No. 4707).

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{14}H_6O_4$.

1. ***1.2.9.10-Tetraoxo-1.2.9.10-tetrahydro-anthracen, Anthradichinon-(1.2;9.10)*** $C_{14}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel.[1] *B.* Bei der Oxydation von Alizarin mit Bleidioxyd in Eisessig und Äther unter Kühlung (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* **411**, 349). — Wurde nur in Lösung erhalten. Bei Einw. von schwefliger Säure entsteht Alizarin. Aus Kaliumjodid-Lösung wird Jod frei gemacht. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessig-Äther-Lösung entsteht ein Chloralizarin, beim Zutropfen von Schwefelsäure entsteht Purpurin.

2. ***1.4.9.10-Tetraoxo-1.4.9.10-tetrahydro-anthracen, Anthradichinon-(1.4;9.10), Chinizarinchinon*** $C_{14}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinizarin durch Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* **411**, 346; vgl. LESSER, *B.* **47**, 2526). — Strohgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 211—213° (Zers.) (auf 205° vorgewärmtes Bad) (D., SCH.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Benzol und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser; die Lösungen sind gelb und zeigen keine Fluorescenz (D., SCH.). — Geht in wäßr. Lösung oder Suspension bei Zimmertemperatur langsam, beim Kochen sofort in Chinizarin und Phthalsäure über (D., SCH.). Oxydiert Hydrochinon zu Chinhydron, Jodwasserstoff zu Jod; wird von schwefliger Säure sehr rasch zu Chinizarin reduziert (D., SCH.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Eisessig entsteht 2-Chlor-1.4-dioxy-anthrachinon (D., SCH.). Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Purpurin (D., SCH.).

2.3-Dichlor-anthradichinon-(1.4;9.10) $C_{14}H_4O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel (?). *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht bei der Oxydation von 1.4-Diamino-anthrachinon mit Alkalichlorat und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 258556; *C.* **1913 I**, 1641; *Frdl.* **11**, 549).

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. **Bis-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)], Bisdiketohydrinden** $C_{18}H_{10}O_4$ = C_6H_4<CO/CO>CH·HC<CO/CO>C_6H_4 bezw. desmotrope Formen *(S. 897)*. Absorptionsspektrum in Chloroform: HANTZSCH, LISTER, *A.* **392**, 321. — Die Alkalisalze und das Silbersalz sind braun. — Das Calciumsalz und das Bariumsalz sind tiefrot und leicht löslich. — Das Zinksalz und das Cadmiumsalz sind braun. — $HgC_{18}H_8O_4$. Farblos bis schwach rötlich. Ziemlich leicht löslich in Aceton. — $Tl_2C_{18}H_8O_4$. Rotbraun. — $PbC_{18}H_8O_4$. Blau. Ziemlich schwer löslich.

---

[1]) Eine Verbindung, die früher als Anthradichinon-(1.2;9.10) aufgefaßt wurde (A. G. PERKIN, W. H. PERKIN, *Soc.* **47**, 684), ist von A. G. PERKIN, SEWELL (*Soc.* **123**, 3032) als Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $[C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2SO_2$ *(Hptw. Bd. XI, S. 338)* erkannt worden.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{19}H_{12}O_4$.

1. ***1.2 (oder 2.3) - Dimethylmalonyl-anthrachinon, „Anthrachinon-dimethylindandion"*** $C_{19}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 1.2 (oder 2.3)-Dimethylmalonyl-anthracen durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 226). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Hellgelbe Säulen (aus Eisessig). F: 231—232°. Schwer löslich in CS_2, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. — Färbt sich an der Luft oberflächlich rot.

2. ***Dimethylmalonyl-phenanthrenchinon, „Phenanthrenchinon-dimethylindandion"*** $C_{19}H_{12}O_4 = \begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}\!>C_{12}H_6<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylmalonyl-phenanthren durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 229). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 246—247°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

3. Bis-[1.3-dioxo-2-methyl-hydrindyl-(2)], Bis-[α.γ-diketo-β-methyl-hydrinden], Dimethyl-bis-diketohydrinden $C_{20}H_{14}O_4$ =

$C_6H_4<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C(CH_3)\cdot(CH_3)C<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C_6H_4$ *(S. 899)*. *B.* Bei der Darst. nach GABRIEL, LEUPOLD (*B.* **31**, 1163) wird statt des Kaliumsalzes des Bisdiketohydrindens zweckmäßiger das Thalliumsalz verwendet (HANTZSCH, LISTER, *A.* **392**, 321). — Absorptionsspektrum in Alkohol: H., L.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_4$.

1. ***1.2 (oder 2.3) - Diäthylmalonyl - anthrachinon, „Anthrachinon-diäthylindandion"*** $C_{21}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 1.2 (oder 2.3)-Diäthylmalonyl-anthracen durch Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 326). — Wurde nicht rein erhalten. Rötliche Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 193—194°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser.

2. ***Diäthylmalonyl-phenanthrenchinon, „Phenanthrenchinon-diäthylindandion"*** $C_{21}H_{16}O_4 = \begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}\!>C_{12}H_6<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonyl-phenanthren durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bei 60—70° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 328). — Kupferfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Methanol. — Liefert bei Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in heißem Eisessig x.x-Diäthylmalonyl-diphensäure.

5. 1-Methyl-7-isopropyl-x.x-diäthylmalonyl-phenanthrenchinon, „Retenchinon-diäthylindandion" $C_{25}H_{24}O_4$ =

$\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}\!>C_{12}H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2]<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonyl-reten (S. 440) durch Oxydation mit Chromsäure in warmem Eisessig (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 330). — Ziegelrotes Pulver (aus Alkohol + Methanol). F: 193—194°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, leichter in Methanol.

7. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$.

[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-methan, Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] $C_{19}H_{10}O_4 = C_6H_4<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C:CH\cdot HC<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form *(S. 901)*. F: ca. 308° (Zers.) (WOLFF, *A.* **399**, 286).

8. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_4$.

Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4'), Di-[naphthochinon-(1.2)-yl-(4)], Di-β-naphthochinon $C_{20}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, *(S. 901)*.

S. 902, Z. 6 v. o. statt „$C_{32}H_{20}O_2N_4$" lies „$C_{44}H_{30}O_2N_4$".

9. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_4$.

2.2-Dibenzoyl-indandion-(1.3), Dibenzoyl-phthalyl-methan $C_{23}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(CO\cdot C_6H_5)_2$(?) [1]. *B.* Aus der Natriumverbindung des Dibenzoylmethans und Phthalylchlorid in Äther unter Kühlung (SCHEIBER, *A.* **389**, 153). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 162°. — Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig oder Äther das Monophenylhydrazon der 2-Dibenzoylacetyl-benzoesäure.

10. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_4$.

1. **1.2;4.5-Diphthalyl-benzol, 2.3-Phthalyl-anthrachinon, „Dinaphthanthradichinon"** $C_{22}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 2.5-Dibenzoyl-terephthalsäure oder 4.6-Dibenzoyl-isophthalsäure mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (PHILIPPI, *M.* **32**, 634; vgl. a. MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2200). Durch Oxydation von Tetrahydrodinaphthanthracen (Ergw. Bd. V, S. 362) mit CrO_3 in siedender Essigsäure (M., M., *Soc.* **101**, 2208). Durch Sublimation von 6.7-Phthalyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 159). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig, Nitrobenzol oder Pyridin). F: 389—390° (SCH., S.), 408° (korr.) (M., M., *Soc.* **101**, 2201). Sublimiert bei starkem Erhitzen (PH.; M., M.). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (PH.; M., M.). — Bei der Reduktion durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bei 40—50 mm Druck und 400° oder durch Einw. von alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und nachfolgendes Einleiten von Luftsauerstoff in die Küpe entsteht die Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ (9.10-Dioxy-2.3-phthalyl-anthracen?; rotbraune Nadeln; verändert sich nicht bis 360°; sehr wenig löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe) (PH., *M.* **34**, 707, 712). Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht eine braunrote Lösung, die beim Schütteln mit Luft farblos wird (M., M., *Soc.* **101**, 2201). Liefert beim Erhitzen mit verkupfertem Zink und Natronlauge unter Luftabschluß Dihydrodinaphthanthracen (Ergw. Bd. V, S. 365) und ein farbloses, an der Luft blau werdendes Produkt; dieses liefert mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 140° eine Verbindung $C_{26}H_{20}O_6$ (orangerote Nadeln aus Eisessig; schmilzt unscharf bei 255°) (M., M., *Soc.* **101**, 2205). Bei Reduktion mit Zinn und siedendem, ein wenig Salzsäure enthaltendem Eisessig entsteht eine blauviolette Lösung (M., M.). Die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und rotem Phosphor bei 110—120° liefert ein Gemenge aus Tetrahydrodinaphthanthracen (M., M., *Soc.* **101**, 2202) und Dinaphthanthracen (?) (PHILIPPI, *M.* **35**, 378). — Ist mit goldgelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure (M., M., *Soc.* **101**, 2201). — Verhalten als Küpenfarbstoff: PH., *M.* **32**, 635; SCH., S.

2. **2.3;5.6-Diphthalyl-toluol, 1-Methyl-2.3-phthalyl-anthrachinon, „Methyldinaphthanthradichinon"** $C_{23}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 5-Methyl-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° (MILLS, MILLS, *Soc.* **101**, 2201). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 298—304°. Sehr wenig löslich in siedenden Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht eine tief braunrote Lösung.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von SCHEIBER, HOPFER, *B.* **58**, 898.

3. γ.δ.ϑ.ι-Tetraoxo-α.ζ.λ-triphenyl-α.κ-undecadien $C_{29}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2$.

γ.ι-Dioxim $C_{29}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5]_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei Benzaldiacetylmonoxim S. 379.

11. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4$.

1. ω.ω'-Bis-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-p-xylol $C_{26}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und Indandion-(1.3) in siedendem Alkohol (Kauffmann, *B.* 50, 526). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr wenig löslich. Zeigt in festem Zustand stark orangefarbene Fluorescenz.

2. α.α.β.β-Tetrabenzoyl-äthan $C_{30}H_{22}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$.

a) Präparat von Wesenberg. *B.* In geringer Menge aus Dibenzoylmethan durch Einw. von Natriumäthylat und Jod in äthylalkoholischer Lösung (Wesenberg, Dissert. [Leipzig 1898], S. 12, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird von wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Benzoesäure und Diphenacyl gespalten. — Mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

b) Präparat von Abell. *B.* Aus Dibenzoylmethan in Äther durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Natrium und Jod in Äther (Abell, *Soc.* 101, 997). — Tafeln (aus Aceton). F: 205°. Fast unlöslich in Alkohol. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung.

3. α.α.γ.γ-Tetrabenzoyl-propan $C_{31}H_{24}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzoylmethan in Alkohol und 40%iger wäßriger Formaldehydlösung in Gegenwart von wenig Diäthylamin oder Piperidin (Wesenberg, Dissert. [Leipzig 1898], S. 39). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 173—175°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Wird von siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Benzoesäure und α.γ-Dibenzoyl-propan gespalten.

12. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_4$.

1. *Dianthrachinonyl-(1.1'), α.α-Dianthrachinonyl* $C_{28}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 903*). *B.* Man erhitzt 1-Chlor-anthrachinon mit 2 Atomen Kupfer auf 290—300° oder kocht es mit 2 Atomen Kupfer in Nitrobenzol (Ullmann, Minajew, *B.* 45, 689). Man erhitzt 1-Jod-anthrachinon mit Kupferpulver in CO_2-Atmosphäre auf 275° (Scholl, Mansfeld, *B.* 43, 1739). — Gelbe bis braungelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 426—427° (korr.) (Sch. bei U., Mi., *B.* 45, 690 Anm.), 435° (unkorr.; Maquennescher Block) (U., Mi.). — Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck entsteht Mesonaphthodianthron (S. 463) (Sch., *B.* 52, 1835). Durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Brom und etwas Jod im Rohr auf 100° erhält man ein Tetrabromderivat (S. 495) (Sch., Ma.). Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure zwei x.x-Dinitro-dianthrachinonyle-(1.1') (S. 495) und eine geringe Menge 2.2'-Dinitro-dianthrachinonyl-(1.1') (?), das bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Flavanthren übergeht (Sch., Ma.).

3.3'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{12}O_4Cl_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2Cl \cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. *B.* Man kocht 1.3-Dichlor-anthrachinon mit Kupferpulver in Nitrobenzol (Eckert, Tomascher, *M.* 39, 860). — Grüngelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40° 3.3'-Dichlor-mesobenzdianthron (S. 461). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4.4'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{12}O_4Cl_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2Cl \cdot C_6H_2Cl<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 1.4-Dichlor-anthrachinon durch Kochen mit Kupferpulver und Nitrobenzol (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 843). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Chlorbenzol und Xylol. — Liefert bei der Reduktion mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40° 4.4'-Dichlor-mesobenzdianthron (S. **461**). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

3.3'-Dibrom-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{12}O_4Br_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2Br \cdot C_6H_2Br<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-anthrachinon durch Erhitzen mit Kupferpulver ohne Lösungsmittel (BAYER & Co., D. R. P. 230052; *C.* **1911** I, 362; *Frdl.* **10**, 634) oder durch Kochen mit Kupferpulver und Nitrobenzol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2161). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 397°; fast unlöslich in Äther, Alkohol und Essigsäure, sehr wenig löslich in heißem Toluol und Pyridin, leicht in Nitrobenzol (U., EI.). — Durch Reduktion mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 40° entsteht 3.3'-Dibrom-mesobenzdianthron (S. **461**) (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* **39**, 856). — Kondensation mit Aminoanthrachinonen zu Küpenfarbstoffen: B. & Co. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe (U., EI.).

x.x.x.x-Tetrabrom-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{10}O_4Br_4$. *B.* Man erhitzt Dianthrachinonyl-(1.1') mit überschüssigem Brom und etwas Jod im Rohr auf 100° (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1739). — Dunkle Nadeln (aus Eisessig). — Beim Erwärmen mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure auf 40—50° entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-mesobenzdianthron (S. 461) (SCH., M., *B.* **43**, 1743; SCH., D. R. P. 190799; *C.* **1908** I, 568; *Frdl.* **9**, 800).

x.x-Dinitro-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{12}O_8N_2$. *B.* Entsteht neben einem zweiten x.x-Dinitro-dianthrachinonyl-(1.1') (s. u.) und wenig 2.2'-Dinitro-dianthrachinonyl-(1.1') (?) beim Kochen von Dianthrachinonyl-(1.1') mit konz. Salpetersäure (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1740). — Gelbes Pulver. Schmilzt nicht bis 360°. Unlöslich in siedendem Eisessig. — Gibt mit siedender Na_2S-Lösung ein leuchtendrotes x.x-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1').

x.x-Dinitro-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{12}O_8N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 240° (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1741). Löslich in siedendem Eisessig. — Gibt mit siedender Na_2S-Lösung ein dunkelbraunrotes x.x-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1').

2. ***Dianthrachinonyl-(2.2'), β.β-Dianthrachinonyl*** $C_{28}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 903*). *B.* Beim Leiten von Anthrachinondampf über eine Platinspirale bei 700—800° (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 713). Man erhitzt 2-Jod-anthrachinon mit Kupferpulver auf 300° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1089). Durch Erwärmen von 4.4'-Bis-[o-carboxy-benzoyl]-diphenyl mit konz. Schwefelsäure auf 100° (SCH., N., *B.* **44**, 1088). — Bräunlichgelbe Nadeln oder gelblichgraues Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 387—388° (SCH., N.), 384° (M., H.). Fast unlöslich in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln (SCH., N.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bei vermindertem Druck Dianthryl-(2.2') (Ergw. Bd. V, S. 385) (SCH., *B.* **52**, 1834). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,45) entsteht ein x.x-Dinitrodianthrachinonyl-(2.2') (s. u.) (SCH., N.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber, in heißer alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit rötlichbrauner Farbe (SCH., N.; M., H.).

[Formel: CO / CO — CO / CO]

x.x-Dinitro-dianthrachinonyl-(2.2') $C_{28}H_{12}O_8N_2$. Ist wahrscheinlich nicht einheitlich. — *B.* Aus Dianthrachinonyl-(2.2') beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,45) (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1090). — Undeutlich krystallinisch (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei ca. 330°. Fast unlöslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{30}H_{18}O_4$.

1. ***α.β-Dianthrachinonyl-(2)-äthan*** $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CO / CO · $CH_2 \cdot CH_2$ · CO / CO]

α.β-Dibrom-α.β-dianthrachinonyl-(2)-äthan, α.β-Dianthrachinonyl-(2)-äthylen-dibromid $C_{30}H_{16}O_4Br_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dianthrachinonyl-(2)-äthylen mit Brom in Nitrobenzol (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 723). — Schwach gelbgrüne Krystalle. Schmilzt oberhalb 400°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig, schwer löslich in heißem Nitrobenzol mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Diäthylanilin α.β-Dianthrachinonyl-(2)-äthylen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. ***Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)], 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 904)*. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon mit Kupferpulver in siedendem Naphthalin (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 741). — Bernsteingelbe Nadeln (aus o-Dichlor-benzol). F: 366° (korr.) (U., B.). — Überführung von 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') in Pyranthron s. S. 463. Durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur oder durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 80—90° entsteht ein x.x-Dinitro-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (s. u.) (SCHOLL, *B.* **43**, 348). — Die Lösung in Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit etwas Kupfer grün (U., B.).

4.4'-Dichlor-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{16}O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon durch Diazotieren und Verkochen mit Kupferchlorür (I. G. Farbenind. A. G., Priv.-Mitt.; vgl. BASF, D. R. P. 215006; *Frdl.* **9**, 795). — Gelbe Krystalle. F: ca. 343°.

2.2'-Bis-dichlormethyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{14}O_4Cl_4$ = $C_6H_4<\binom{CO}{CO}>C_6H_2(CHCl_2)\cdot(CHCl_2)C_6H_2<\binom{CO}{CO}>C_6H_4$. F: 302—305° (BASF, D. R. P. 240834; *C.* **1912** I, 59; *Frdl.* **10**, 606). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in heißem o-Dichlorbenzol. — Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

4.4'-Dichlor-2.2'-bis-dichlormethyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{12}O_4Cl_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') durch Einw. von Chlor (BASF, D.R.P. 240834; *C.* **1912** I, 59; *Frdl.* **10**, 606). — Schmilzt oberhalb 320°. Löslich in siedendem o-Dichlor-benzol, schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; fast unlöslich in konz. Schwefelsäure.

6.6'-Dichlor-2.2'-bis-dichlormethyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{12}O_4Cl_6$, s. nebenstehende Formel. F: ca. 188—191° (BASF, D.R.P. 240834; *C.* **1912** I, 59; *Frdl.* **10**, 606). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2.2'-Bis-dibrommethyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{14}O_4Br_4$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Krystalle (aus o-Dichlor-benzol). F: etwa 330° (Zers.) (BASF, D.R.P. 240834; *C.* **1912** I, 59; *Frdl.* **10**, 606). — Beim Erwärmen mit Natriumjodid und Aceton auf 100° entsteht 3.4;5.6-Diphthalyl-phenanthren (Höchster Farbw., D.R.P. 260662; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 709). — Sehr wenig löslich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe (BASF).

x.x-Dinitro-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{16}O_8N_2$. *B.* Aus 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur oder durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 80—90° (SCHOLL, *B.* **43**, 348). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, schwer in siedendem Eisessig und Xylol. — Gibt mit siedender wäßriger Na_2S-Lösung x.x-Diamino-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1'). — Schwer löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***Bis-[4-methyl-anthrachinonyl-(1)], 4.4'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon und 2 Atomen Kupfer in siedendem Nitrobenzol (ULLMANN, MINAJEFF, *B.* **45**, 689). — Gelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 385—386°. Unlöslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in siedendem Pyridin, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. — Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kupfer violett.

4. ***Bis-[3-methyl-anthrachinonyl-(2)], 3.3'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(2.2')*** $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht anscheinend beim Er-

hitzen von 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[o-carboxy-benzoyl]-diphenyl mit konz. Schwefelsäure auf 130° oder mit $AlCl_3$ auf 105—110° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1098). — Hellbraunes Produkt. Wurde nicht rein erhalten.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_{32}H_{22}O_4$.

1. ***Bis-[2-äthyl-anthrachinonyl-(1)], 2.2'-Diäthyl-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{32}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1-Jod-2-äthyl-anthrachinon mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 240° (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 696). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F: 315°. Schwer löslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Einleiten von Luft in das mit Wasser versetzte Reaktionsgemisch entsteht Bz.Bz'-Dimethyl-pyranthron (S. 464). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Kochen violettrot.

2. ***Bis-[2.4-dimethyl-anthrachinonyl-(1)], 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{32}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 4-Jod-1.3-dimethyl-anthrachinon mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 210—250° (SCHOLL, *B.* **43**, 355). Aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-5.5'-bis-[o-carboxy-benzoyl]-diphenyl beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (SCHOLL, LIESE, MICHELSON, GRUNEWALD, *B.* **43**, 518). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 296—298° (SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 135° und nachfolgenden Einleiten von Luft in das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch 4.4'-Dimethyl-pyranthron (S. 464) (SCH.).

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_{34}H_{26}O_4$.

1. ***Bis-[2-propyl-anthrachinonyl-(1)], 2.2'-Dipropyl-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{34}H_{26}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Jod-2-propyl-anthrachinon durch Erhitzen mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 200° (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 703). — Undeutlich krystalline Masse. F: 214—215°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Alkohol auf 250—260° und nachfolgenden Durchleiten von Luft durch das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch entsteht Bz.Bz'-Diäthyl-pyranthron (S. 465). — Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei 80° dunkelgrün, bei 220° violettrot. Beim Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver auf 50° entsteht eine grüne Färbung.

2. ***Bis-[2-isopropyl-anthrachinonyl-(1)], 2.2'-Diisopropyl-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{34}H_{26}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Jod-2-isopropyl-anthrachinon mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 200° (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 709). — Krystalle (aus Chloroform). F: 326°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Chloroform. — Die rotgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen weinrot.

13. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-44}O_4$.

3.4; 3'.4'-Diphthalyl-stilben, α.β-Di-anthrachinonyl-(2)-äthylen, Anthraflavon $C_{30}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Anthraflavon wurde früher fälschlich als 1.2; 5.6-Diphthalyl-anthracen *(Hptw. Bd. VII, S. 905)* angesehen; zur Konstitution vgl. HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, *B.* **46**, 709; ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 714; Höchster Farbw., D.R.P. 260662; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 709. — *B.* Entsteht aus ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Kupferpulver und Nitrobenzol (H., UH., R., *B.* **46**, 710; ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 721; Höchster Farbw., D.R.P. 267546; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 709), beim Kochen mit Natriumjodid und Aceton (H., UH., R.; Höchster Farbw., D.R.P. 260662) oder bei kurzem Aufkochen

mit Diäthylanilin (ULL., KL.). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° und sublimiert dann unter teilweiser Zers. (Höchster Farbw., D.R.P. 267546); schmilzt nicht bis 430° (ULL., KL.). Fast unlöslich in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln (ULL., KL.; Höchster Farbw.), etwas löslich in siedendem Xylol, heißem Anilin und heißem Nitrobenzol mit gelber Farbe (ULL., KL.). — Liefert beim Kochen mit $Na_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (ULL., KL.) oder mit Chromsäure in Eisessig (Höchster Farbw., D.R.P. 267546) Anthrachinon-carbonsäure-(2). Beim Kochen mit Brom und Nitrobenzol entsteht α.β-Dibrom-α.β-dianthrachinonyl-(2)-äthan (S. 495) (ULL., KL.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett (ULL., KL.; Höchster Farbw., D.R.P. 267546); die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist grün (Höchster Farbw.). — Verwendung als Küpenfarbstoff (Algolgelb GC, Anthragelb G): *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1249.

α.β-Bis-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-äthylen $C_{30}H_{14}O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon mit Natriumjodid in Aceton (HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, *B.* **46**, 711). — Gelbes Krystallpulver. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe gelb.

Cl Cl
CO · CH:HC · CO
CO CO

α.β-Bis-[3-chlor-anthrachinonyl-(2)]-äthylen $C_{30}H_{14}O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon mit Kupferpulver in Nitrobenzol (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 560). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 440°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure bei ca. 180° mit roter Farbe.

CO · CH:CH · CO
CO · Cl Cl · CO

α.β-Dibrom-α.β-dianthrachinonyl-(2)-äthylen, α.β-Dianthrachinonyl-(2)-acetylen-dibromid $C_{30}H_{14}O_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon auf 230—240° (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 723). Durch Einw. von Brom auf α.β-Dianthrachinonyl-(2)-acetylen (U., KL., *B.* **46**, 725). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 360°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Pyridin mit gelblichgrüner Farbe, leicht in heißem Anilin und heißem Nitrobenzol mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Diäthylanilin oder mit einem Gemisch aus Kaliumphenolat und Phenol α.β-Dianthrachinonyl-(2)-acetylen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

CO · CBr:BrC · CO
CO CO

14. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{30}H_{14}O_4$.

1. ***α.β-Dianthrachinonyl-(2)-acetylen, 3.4; 3'.4'-Diphthalyl-tolan*** $C_{30}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α.β-Dianthrachinonyl-(2)-acetylen-dibromid mit Diäthylanilin oder mit einem Gemisch aus Kaliumphenolat und Phenol (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 724). Beim Kochen von ω.ω.ω-Tribrom-2-methyl-anthrachinon mit Kupferpulver und Nitrobenzol (ECKERT, *M.* **35**, 300). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol oder Anilin). F: 350—353°; unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Eisessig und Toluol, etwas leichter löslich in Pyridin mit schwach gelber Farbe, löslich in Nitrobenzol und Anilin (U., KL.). — Gibt bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Salpetersäure Anthrachinon-carbonsäure-(2) (U., KL.). Liefert bei der Bromierung α.β-Dianthrachinonyl-(2)-acetylen-dibromid (U., KL.). — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braungelb (U., KL.). Färbt Baumwolle aus roter Küpe grünlichgelb (U., KL.).

CO · C:C · CO
CO CO

2. ***3.4; 5.6-Diphthalyl-phenanthren*** $C_{30}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2.2'-Bis-dibrommethyl-dianthrachinonyl-(1.1') mit Natriumjodid und Aceton auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 260662; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 709). — Orangegelbes krystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Äther, Ligroin und Alkohol, schwer in Benzol, ziemlich leicht in Nitrobenzol mit gelber bis braungelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe orangebraun. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzigbraun.

CO CO
CO · CH:CH · CO

2. **2.2'-Benzal-bis-perinaphthindandion-(1.3) bezw. Benzal-bis-oxyoxo-perinaphthinden** $C_{33}H_{20}O_4$ =

$C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_{10}H_6$ bezw. $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C_{10}H_6$

B. Beim Kochen von Perinaphthindandion-(1.3) (S. 391) mit Benzaldehyd und wenig Pyridin in Alkohol (ERRERA, CUFFARO, *G.* **41** II, 812). — Erdbeerfarbene Krystalle (aus Xylol), goldgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 295—297° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, leicht löslich in siedendem Xylol. — Beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure entsteht das Pyran-Derivat $C_{33}H_{18}O_3$ (Syst. No. 2488). — $NaC_{33}H_{19}O_4$. Rote Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser, löslich in alkoh. Natronlauge.

2.2'-Benzal-bis-[5-nitro-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{33}H_{18}O_8N_2$ = $O_2N\cdot C_{10}H_5\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_{10}H_5\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_{10}H_5\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C_{10}H_5\cdot NO_2$. *B.* Man kocht 5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) mit Benzaldehyd und wenig Pyridin in Alkohol (CALDERARO, *G.* **45** II, 135). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 275—276° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Essigsäure, ziemlich leicht löslich in Xylol; sehr wenig löslich in wäßr. Alkalien, leicht mit roter Farbe in alkoh. Alkalien.

2.2'-Benzal-bis-[6-nitro-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{33}H_{18}O_8N_2$ = $O_2N\cdot C_{10}H_5\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_{10}H_5\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_{10}H_5\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C_{10}H_5\cdot NO_2$. *B.* Man kocht 6-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) mit Benzaldehyd und wenig Pyridin in Alkohol (CALDERARO, *G.* **46** I, 263). — Rote krystallinische Krusten (aus Xylol). F: 268—270° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Essigsäure; leicht löslich in alkoh. Alkali.

3. **α.ε-Dioxo-α.γ.ε-triphenyl-β.δ-dibenzoyl-pentan, β-Phenyl-α.α.γ.γ-tetrabenzoyl-propan, Benzal-bis-dibenzoylmethan** $C_{37}H_{28}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Benzoylessigester in Alkohol in Gegenwart von wenig Piperidin oder Natriumalkoholat bei 38° (DIECKMANN, v. FISCHER, *B.* **44**, 974). Aus Benzaldehyd und Dibenzoylmethan in warmem Alkohol in Gegenwart von wenig Piperidin (D., v. F.). — Nadeln. F: 154—155°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Bei Einw. von Natriumalkoholat entsteht Dibenzoylmethan.

15. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-50}O_4$.

Bis-aceanthrenchinonyl $C_{32}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dianthranyl, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 neben anderen Produkten (LIEBERMANN, KARDOS, MÜHLE, *B.* **48**, 1650). — Rotes Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 350°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sonst sehr wenig löslich. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Über ein Oxim und ein Phenylhydrazon vgl. L., K., M.

16. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O_4$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{38}H_{22}O_4$.

1. ***Bis-[2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3)]*** $C_{38}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) (S. 442) mit $K_2Cr_2O_7$ in siedender Essigsäure (CESARIS, *G.* **42** II, 471). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 235—236° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Essigsäure und Petroläther, leichter löslich in Chloroform und Benzol; unlöslich in Alkali. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: C.

$C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(C_6H_5)\cdot(C_6H_5)C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_{10}H_6$

2. ***Bis-[1-methyl-5.6-phthalyl-naphthyl-(2)], 1.1'-Dimethyl-5.6; 5'.6'-diphthalyl-dinaphthyl-(2.2')*** $C_{38}H_{22}O_4$, Formel I. *B.* Man erhitzt 4'-Jod-3'-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] (Formel II, X = J) (S. 443) mit Kupferpulver auf 200—360°, oder man diazotiert 4'-Amino-3'-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] (Formel II, X = NH_2)

I. (Formel: CH_3, CH_3, OC, CO, $C_6H_4 \cdot CO$, $OC - C_6H_4$) II. (Formel: CO, CO, X, CH_3)

(Syst. No. 1874) und behandelt das Diazoniumsalz mit Kupferpulver und Essigsäureanhydrid (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 532). — Dunkelgelbes Pulver. Sintert bei 360°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Nitrobenzol, Chinolin und Dimethylanilin.

17. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-56}O_4$.

α.β-Bis-[3.4-benzo-anthrachinonyl-(2)]-äthylen, Dibenzanthraflavon $C_{38}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, SEER, ZINKE, *M.* **41**, 585, Anm. 4. — *B.* Man erhitzt 3-Methyl-1.2-benzo-anthrachinon oder 3-Brommethyl-1.2-benzo-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd, Alkohol und einer kleinen Menge Natriumacetat auf 160° und leitet durch die mit Wasser verdünnte Schmelze Luft (SCH., TRITSCH, *M.* **32**, 1009). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln, auch in Eisessig, Xylol und Cumol (SCH., TR.). — Färbt Baumwolle gelbrot aus gelbroter Küpe (SCH., TR.).

(Formel: CO, CO, CH:CH, CO, CO)

E. Pentaoxo-Verbindungen.

Pentaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. **1-Methyl-cyclohexanpenton-(2.3.4.5.6)** $C_7H_4O_5 = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}\!\!>\!\!CO$.

2.3.5 (oder 3.4.5)-Trioxim, 1-Methyl-cyclohexandion-(4.6 oder 2.6)-trioxim-(2.3.5 oder 3.4.5) $C_7H_7O_5N_3 = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CO \text{———} C(:N \cdot OH) \atop C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH)}\!\!>\!\!CO$ oder $CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CO \cdot C(:N \cdot OH) \atop CO \cdot C(:N \cdot OH)}\!\!>\!\!C:N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.6)-dioxim-(3.5) *(Hptw. S. 906)* und 2 Mol salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen mit Alkohol (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 58). — Gelbe krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 189—190°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Essigester.

2. **1.3-Diacetyl-cyclohexantrion-(2.4.6)** $C_{10}H_{10}O_5 = OC\!\!<\!\!{CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \atop CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO}\!\!>\!\!CH_2$ ist desmotrop mit 2.4-Diacetyl-phloroglucin, Syst. No. 825.

F. Hexaoxo-Verbindungen.

1. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. **Cyclohexanhexon, Hexaketohexamethylen, Trichinoyl** $C_6O_6 = OC\!\!<\!\!{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}\!\!>\!\!CO$. Hydrat $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6 + 8H_2O$ *(S. 907)*. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 812.

2. 1-Acetyl-cyclohexanpenton-(2.3.4.5.6) $C_8H_4O_6 = CH_3\cdot CO\cdot HC<{CO\cdot CO \atop CO\cdot CO}>CO$.

3.5-Dioxim $C_8H_6O_6N_2 = CH_3\cdot CO\cdot HC<{CO\cdot C(:N\cdot OH) \atop CO\cdot C(:N\cdot OH)}>CO$. *B.* Aus 2-Acetyl-phloroglucin durch Einw. von $NaNO_2$ und Salzsäure unter Kühlung (Heller, *B.* **45**, 427). — Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 115—120°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther und Aceton, heißem Benzol, Ligroin und Wasser; leicht löslich in kalter rauchender Salzsäure, Soda und Natriumacetat-Lösung. — Zersetzt sich leicht beim Erwärmen in Lösung. — Gibt mit $FeCl_3$ eine schwarzbraune Färbung.

2. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6$.

Hexaoxo-Verbindungen $C_{14}H_4O_6$.

1. ***Anthratrichinon-(1.2; 5.6; 9.10)*** $C_{14}H_4O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} HC=CH-C-CO-C-CO-CO \\ OC-CO-C-CO-C-CH=CH \end{matrix}$$

Anthratrichinon-(1.2; 5.6; 9.10)-bis-diazid-(1.5) $C_{14}H_4O_4N_4 = (N_2:)(O:)C_6H_2<{CO \atop CO}>C_6H_2(:O)(:N_2)$. Siehe bei 2.6-Dioxy-anthrachinon-bis-diazoniumhydroxyd-(1.5) (Syst. No. 2200).

2. ***Anthratrichinon-(1.4; 5.8; 9.10)*** $C_{14}H_4O_6 = $

$$\begin{matrix} HC-CO-C-CO-C-CO-CH \\ HC-CO-C-CO-C-CO-CH \end{matrix}.$$

2.3.6.7-Tetrachlor-anthratrichinon-(1.4; 5.8; 9.10) (?) $C_{14}O_6Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dioxy-4.8-diamino-anthrachinon durch Einw. von Natriumchlorat in konz. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 258556; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 549). — Bräunlich. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

$$\begin{matrix} Cl\cdot C-CO-C-CO-C-CO-C\cdot Cl \\ Cl\cdot C-CO-C-CO-C-CO-C\cdot Cl \end{matrix} (?)$$

3. Hexaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_6$.

Trisdiketohydrinden, Trisindandion $C_{27}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 910*). Liefert mit Brom bei Gegenwart von Jod Dibromtrisindandion (s. u.) (Hantzsch, Fischer, *A.* **392**, 336). Bei Einw. von wäßr. Alkali unter Ausschluß von Luft entsteht 2.2-Bis-[o-carboxy-phenacyl]-indandion-(1.3). — $(NH_4)_2C_{27}H_{12}O_6$. Orangegelb. — Über das **Natriumsalz** und das **Kaliumsalz** vgl. H., F.

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>C\left[-HC<{CO \atop CO}>C_6H_4\right]_2$$

Bromtrisindandion $C_{27}H_{13}O_6Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Enolform des Oxytrisindandions (Syst. No. 876) beim Schütteln mit Brom in CS_2 (Hantzsch, Fischer, *A.* **392**, 335, 344). — Farblos. F: 152° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge oder Silberoxyd das entsprechende Salz des Oxytrisindandions.

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>C<{HC<{CO \atop CO}>C_6H_4 \atop BrC<{CO \atop CO}>C_6H_4}$$

Dibromtrisindandion $C_{27}H_{12}O_6Br_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C\left(BrC<{CO \atop CO}>C_6H_4\right)_2$. *B.* Aus Trisindandion und überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod (Hantzsch, Fischer, *A.* **392**, 336). — Säulen. F: 216°. Fast unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln; ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol unter teilweiser Zersetzung.

4. Hexaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-46}O_6$.

Dianthrachinonyl-(1.1')-dialdehyd-(2.2') $C_{30}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2.2'-Bis-dichlormethyl-dianthrachinonyl-(1.1') oder 2.2'-Bis-dibrommethyl-dianthrachinonyl-(1.1') mit konz. Schwefelsäure, zweckmäßig unter Zusatz von Borsäure, auf 120—130° (BASF, D. R. P. 240834; *C.* **1912** I, 59; *Frdl.* **10**, 606). Aus 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) durch Behandeln mit Kupferpulver und Kaliumcarbonat in siedendem Nitrobenzol oder Naphthalin (BASF, D. R. P. 241472; *C.* **1912** I, 174; *Frdl.* **10**, 687). — Krystalle (aus o-Dichlor-benzol). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, leicht in hochsiedenden Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge (BASF, D. R. P. 241472). — Beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge auf 50—80° und nachfolgenden Durchleiten von Luft oder beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure und Zinkstaub entsteht Pyranthron (S. 463) (BASF, D. R. P. 238980; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 688). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (BASF, D. R. P. 241472).

4.4'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1')-dialdehyd-(2.2') $C_{30}H_{12}O_6Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-2.2'-bis-dichlormethyl-dianthrachinonyl-(1.1') beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (12% SO_3) auf 40—45° (BASF, D. R. P. 240834; *C.* **1912** I, 59; *Frdl.* **10**, 606). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig).

6.6'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1')-dialdehyd-(2.2') $C_{30}H_{12}O_6Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Über die Bildung aus 1.6-Dichlor-anthrachinon-aldehyd-(2) durch Erhitzen mit Kupferpulver und Pottasche in siedendem Naphthalin oder Nitrobenzol vgl. BASF, D. R. P. 241472; *C.* **1912** I, 174; *Frdl.* **10**, 687.

7.7'-Dichlor-dianthrachinonyl-(1.1')-dialdehyd-(2.2') $C_{30}H_{12}O_6Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Über die Bildung aus 1.7-Dichlor-anthrachinon-aldehyd-(2) durch Erhitzen mit Kupferpulver und Pottasche in siedendem Nitrobenzol oder Naphthalin vgl. BASF, D. R. P. 241472; *C.* **1912** I, 174; *Frdl.* **10**, 687.

5. Hexaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-62}O_6$.

Bis-[2-benzoyl-anthrachinonyl-(1)], 2.2'-Dibenzoyl-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{42}H_{22}O_6$, s. nebenstehende Formel. Durch Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf 60—80° und nachfolgendes Einblasen von Luft in die erhaltene Lösung entsteht Diphenylpyranthron (S. 468) (BASF, D. R. P. 278424; *C.* **1914** II, 1014; *Frdl.* **12**, 501). Durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3), nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und Oxydation des erhaltenen Reduktionsproduktes mit NaOCl entsteht ein als Diphenylpyranthronsulfonsäure angesehenes Produkt (braungelbes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe, schwer in Eisessig und Alkohol mit gelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotblau. Färbt Wolle gelb) (BASF).

G. Heptaoxo-Verbindung.

1-Acetyl-1.3.5-tribenzoyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_{29}H_{20}O_7$ = $OC\langle{}^{CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO}_{CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO}\rangle C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Acetyl-phloroglucin und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **45**, 425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol und warmem Äther, schwer in warmer Natronlauge.

H. Oktaoxo-Verbindungen.

1. Oktaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_8$.

Bis-[2.4.6-trioxo-3.3-dimethyl-5-butyryl-cyclohexyl]-methan, Albaspidin, Polystichalbin $C_{25}H_{32}O_8 = \left[OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{———————}CO \\ CH(CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}>CH\right]_2CH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 910)*.

S. 911, Z. 2 v. o. statt „Syst. No. 4865" lies „Bd. VIII, S. 576".

2. Oktaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_8$.

1.3-Diacetyl-1.3.5-tribenzoyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_{31}H_{22}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO\cdot C_6H_5) \\ CO\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 2.4-Diacetyl-phloroglucin und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **45**, 425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Eisessig, warmem Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin und Wasser; löst sich langsam in warmer Natronlauge.

J. Oxy-oxo-Verbindungen.

(Oxyaldehyde, Oxyketone, Chinole, Oxychinone.)

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Cyclopentanol-(2)-on-(1) $C_5H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-cyclopentanon-(1) mit Wasser auf 100° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 333; *Bl.* [4] **13**, 546). — Erstarrt nicht bis —23°. Kp_{12}: 80°. D^{18}: 1,1680. Leicht löslich. Rötet Lackmuspapier. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung Glutarsäure. — Gibt mit Kalilauge eine rötlichbraune, mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung. Gibt ein bei 142—143° schmelzendes Phenylhydrazon.

Semicarbazon $C_6H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_5H_7{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich gegen 170°, ohne zu schmelzen; unlöslich in Alkohol (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 333; *Bl.* [4] **13**, 547).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Cyclohexanol-(2)-on-(1), Adipoin*** $C_6H_{10}O_2 = H_2C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix} \!>\! CO$ *(S. 2)*. *B.* Aus Cyclohexen in Aceton beim Schütteln mit Sauerstoff in Gegenwart von metallischem Osmium (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **46**, 2957). Aus 2-Chlor-cyclohexanon-(1) beim Schütteln mit ca. 40%iger Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 62). — Nadeln. F: 113°; schmilzt nach dem Wiedererstarren bei 90° (W., S.); F: 98° (K., B., R., S.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Wasser (W., S.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Salpetersäure (D: 1,22) Glutarsäure (K., B., R., S.). Gibt bei der Einw. von 5—7%iger methylalkoholischer Salzsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2715) (K., B., R., S.; BERGMANN, GIERTH, *A.* **448**, 61; BE., MIEKELEY, *B.* **62**, 2302). Reagiert sehr langsam mit Semicarbazid (K., B., R., S., *A.* **400**, 63; vgl. a. W., S., *B.* **46**, 2958). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid und nachfolgenden Destillation Cyclohexanon (K., B., R., S.). — Liefert ein p-Nitro-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 106° (Zers.) (W., S.).

$$H_2C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \text{—} C(O \cdot CH_3) \text{—} O \cdot HC \\ CH_2 \text{—} CH \cdot O \text{—} (CH_3 \cdot O)C \end{matrix} \!>\! \ldots \quad \begin{matrix} H_2C \text{—} CH_2 \text{—} C(O\cdot CH_3)\text{—}O\cdot HC\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ H_2C \text{—} CH_2 \text{—} CH\cdot O\text{—}(CH_3\cdot O)C\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}$$

Oxim $C_6H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_9{:}N \cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 102—103° (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 64).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_9{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 238° (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 63).

2. ***1-Methyl-cyclopentanol-(1)-on-(2)*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! C(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclopentandion-(1.2) und Methylmagnesiumjodid (GODCHOT, *C. r.* **158**, 507). — Kp_{15}: 79—81°. D^{16}: 1,051. n_D^{16}: 1,4734. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit 33%iger Oxalsäure-Lösung auf 100° 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5).

3. ***1-Methyl-cyclopentanol-(2)-on-(3)*** $C_6H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot CH(OH)}{H_2C\text{——}CH_2}\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-1-methyl-cyclopentanon-(3) beim Kochen mit Wasser, neben 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 1779). — Gelbliche, sirupöse Flüssigkeit. Kp_{12}: 83—85°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung rötet Lackmuspapier. — Wird durch $KMnO_4$ zu α-Methyl-glutarsäure oxydiert. Gibt mit Kalilauge eine rotbraune, mit $FeCl_3$-Lösung eine violettrote Färbung. Bildet ein sehr unbeständiges Phenylhydrazon.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(2)*** $C_7H_{12}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH(OH)\cdot CO}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(2) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 16). — Öl. Kp_{13}: 85—87°. Kaum flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(2) (K., ST.). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung 1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (K., BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 65).

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(4)-on-(3)*** $C_7H_{12}O_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ *(S. 2)*. *B.* Aus 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 19). — Kp_{14}: 88—90°. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(5).

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-on-(4)*** $C_7H_{12}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 21). — Öl. Kp_{14}: 90—92°. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° 1-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{14}O_2$.

1. ***1-Acetyl-cyclohexanol-(1), Methyl-[1-oxy-cyclohexyl]-keton*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Brom-1-acetyl-cyclohexan beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung (FAWORSKI, Ж. **44**, 1391; *J. pr.* [2] **88**, 694). Aus Methyl-[1-acetoxy-cyclohexyl]-ketoxim und 2%iger Schwefelsäure bei der Wasserdampfdestillation, neben 1-Acetyl-cyclohexen-(1) (WALLACH, *A.* **389**, 191). — Kp_{50}: 125—126° (W.); Kp_{18}: 92—94° (F.). D_0^0: 1,0426; D_0^{20}: 1,0257; Mol.-Refr.: 38,57 (F.). — Gibt bei der Oxydation mit $CrO_3 + KHSO_4$ Cyclohexanon und Essigsäure (F.).

Methyl-[1-acetoxy-cyclohexyl]-ketoxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des Äthylidencyclohexans (Ergw. Bd. V, S. 35) durch Erwärmen mit Natriumacetat und Eisessig auf 60—65° (WALLACH, *A.* **389**, 190). — Krystalle (aus Ligroin). F: 103°. — Gibt mit 2%iger Schwefelsäure bei der Wasserdampfdestillation 1-Acetyl-cyclohexen-(1) und 1-Acetyl-cyclohexanol-(1) (W.; vgl. W., EVANS, *A.* **360**, 46).

Methyl-[1-oxy-cyclohexyl]-keton-semicarbazon $C_9H_{17}O_2N_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 196° (WALLACH, *A.* **389**, 191), 102° (Zers.) (FAWORSKI, Ж. **44**, 1391; *J. pr.* [2] **88**, 694).

2. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-on-(2)*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CO}{CH_2\text{——}CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1.4-dimethyl-cyclohexanon-(2) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 69). Aus dem aus 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Chlorieren in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser bei 40° entstehenden Reaktionsprodukt durch Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (K., B., R., S.). — Erfrischend riechendes Öl. Kp_{13}: 91°. — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (K., B., MÄHNERT, R., *A.* **400**, 82).

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{16}O_2$.

1. ***1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclohexanon-(4)***, 1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexanon-(4) $C_9H_{16}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 3)*.

S. 3, Z. 14 v. u. statt „neben bei 153° schmelzender" lies „neben dem Äthylester der".

2. ***1-Methyl-3-acetyl-cyclohexanol-(3), Methyl-[1-oxy-3-methyl-cyclohexyl]-keton*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}{>}C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht im Gemisch mit rechtsdrehendem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2) aus dem Nitrosochlorid des linksdrehenden 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexans (Ergw. Bd. V, S. 39) bei der Einw. von Natriumacetat und Eisessig bei 65° und nachfolgenden Verseifung mit verd. Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 151; *Soc.* **99**, 131). — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren rechtsdrehendes 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 199° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 151; *Soc.* **99**, 131).

3. ***1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(1), Methyl-[4-oxy-4-methyl-cyclohexyl]-keton, 4-Oxy-4-methyl-hexahydroacetophenon*** $C_9H_{16}O_2 = HO\cdot(CH_3)C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 3).* *B.* Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) bei langem Schütteln mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **414**, 205).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3 = HO\cdot(CH_3)C_6H_9\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 3).* F: 197° bis 198° (WALLACH, *A.* **414**, 205).

4. ***1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(4), Methyl-[1-oxy-4-methyl-cyclohexyl]-keton*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-[1-acetoxy-4-methyl-cyclohexyl]-ketoxim (s. u.) mit 5%iger Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf (WALLACH, *A.* **374**, 220). — Flüchtige Krystalle. F: 21—22°. Kp: 223—224°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, weniger in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(3). Gibt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid die beiden stereoisomeren p-Menthandiole-(4.8).

Oxim, Methyl-[1-oxy-4-methyl-cyclohexyl]-ketoxim $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. F: 128° (WALLACH, *A.* **374**, 221).

Oxim des 4-Acetoxy-1-methyl-4-acetyl-cyclohexans, Methyl-[1-acetoxy-4-methyl-cyclohexyl]-ketoxim $C_{11}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Entsteht neben dem Oxim des 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexens-(3) beim Erwärmen der Nitrosochloride des 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexans (Ergw. Bd. V, S. 39) mit Natriumacetat und Eisessig auf 60—70° (PERKIN, WALLACH, *A.* **374**, 204; *Soc.* **97**, 1431; W., *A.* **374**, 219). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 111—112° (P., W.; W.). — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Essigsäure und das Oxim des 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexens-(3) (P., W.; W.). Liefert beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(4), beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(3) (W.).

Methyl-[1-oxy-4-methyl-cyclohexyl]-keton-semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 219—220° (WALLACH, *A.* **374**, 221).

5. ***1.1-Dimethyl-2-[α-oxy-isobutyryl]-cyclopropan, [α-Oxy-isopropyl]-[2.2-dimethyl-cyclopropyl]-keton*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C{<}\overline{\underset{CH_2}{}}{>}CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2-isobutenyl-cyclopropan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (KISHNER, Ж. **45**, 961; *C.* **1913** II, 2130). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{758}: 200°. $D_0^{16,5}$: 0,9377; D_0^{20}: 0,9347. $n_D^{16,5}$: 1,4500; n_D^{20}: 1,4490. — Liefert ein krystallisiertes, in Benzol und Methanol leicht lösliches Phenylurethan.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2C_3H_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 127° (KISHNER, Ж. **45**, 963; *C.* **1913** II, 2130).

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptanol-(4)-on-(3)*** $C_{10}H_{18}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3) beim Schütteln mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 370). — $Kp_{12,5}$: 98°. D^{20}: 0,9810. n_D: 1,4626. — Liefert bei der Einw. von CrO_3 in Schwefelsäure bei 0° einen Chromsäureester $C_{20}H_{34}O_6Cr = CrO_2(O\cdot C_{10}H_{17}O)_2$. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1.4-Trimethyl-cycloheptandiol-(3.4).

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2C_7H_9(OH)(CH_3){:}N\cdot OH$. F: 84° (WALLACH, *A.* **414**, 370). — Natriumsalz. Krystalle.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)_2C_7H_9(OH)(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 193° (WALLACH, *A.* **414**, 370).

2. *[α-Oxy-isobutyryl]-cyclohexan, [α-Oxy-isopropyl]-cyclohexyl-keton* $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus [α-Brom-isobutyryl]-cyclohexan beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat-Lösung (FAWORSKI, Ж. 44, 1394; *J. pr.* [2] 88, 696). — Kp_{11}: 97—98°. D_0^0: 0,9764; D_0^{20}: 0,9655. Mol.-Refr.: 47,95. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und $KHSO_4$-Lösung Hexahydrobenzoesäure und Essigsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_2N_3 = C_6H_{11}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. F: 183° (FAWORSKI, Ж. 44, 1394; *J. pr.* [2] 88, 697).

3. *1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(1)-on-(2), p-Menthanol-(1)-on-(2), Oxycarvomenthon, Oxytetrahydrocarvon* $C_{10}H_{18}O_2$ = $HO\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) *Optisch aktives p-Menthanol-(1)-on-(2)* $C_{10}H_{18}O_2$ = $HO\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Konfiguration am C-Atom 4 dem d-Carvon entsprechend). *B.* Aus 1-Brom-p-menthanon-(2) (aus linksdrehendem Tetrahydrocarvon) beim Schütteln mit Kalilauge (WALLACH, *A.* 414, 354). — Kp_{18}: 118—122°. D^{20}: 0,977. n_D^{20}: 1,469. — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Wärme.

b) Derivate eines *optisch aktiven p-Menthanol-(1)-ons-(2)* $C_{10}H_{18}O_2$ = $HO\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Konfiguration am C-Atom 4 dem l-Carvon entsprechend).

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_7(CH_3)(OH):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Isonitramino-p-menthanons-(2) (Syst. No. 2221; erstes Ausgangsmaterial d-Limonen) durch Eindunsten der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes über Schwefelsäure und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Kohlensäure (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 22 I, 621). — Blättchen (aus Petroläther). F: 102°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol. — Liefert bei der Einw. von verd. Schwefelsäure oder Oxalsäure-Lösung l-Carvotanaceton. Gibt mit Äthylnitrit eine Pernitrosoverbindung.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_7(CH_3)(OH):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die durch Einw. von Äthylnitrit auf das Oxim des p-Menthanol-(1)-ons-(2) entstehende Pernitrosoverbindung mit Semicarbazid (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 22 I, 621). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

c) *Optisch inaktives p-Menthanol-(1)-on-(2)* $C_{10}H_{18}O_2$ = $HO\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem 1-Chlor-p-menthanon-(2) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, STEINHORST, *A.* 379, 26). Aus inaktivem 1-Brom-p-menthanon-(2) beim Schütteln mit Kalilauge (WALLACH, *A.* 414, 354). — Öl. Kp_{14}: 128° bis 130° (K., ST.); Kp_{18}: 118—122° (W.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110—120° dl-Carvotanaceton (K., ST.).

4. *1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanon-(2), p-Menthanol-(8)-on-(2), Oxycarvomenthon, Oxytetrahydrocarvon* $C_{10}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

Oxim des 1-Azido-1-methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanons-(2), dl-α-Terpineol-nitrosoazid $C_{10}H_{18}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_7N_3(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des dl-α-Terpineols (Ergw. Bd. VI, S. 41) und Natriumazid in verd. Alkohol bei 40° (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* 99, 250). — Tafeln (aus Benzol). F: 111°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung das Oxim des dl-Carvonhydrats (S. 510).

5. *1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(2)-on-(3), p-Menthanol-(2)-on-(3)* $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CO}{CH_2 - CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(vgl. S. 5).* Aktive Form. *B.* Man chloriert aktiven 4-Methyl-1-isopropyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser bei 40° und kocht das Reaktionsprodukt mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* 400, 71). — Kp_{17}: 139°.

6. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(4)-on-(3), p-Menthanol-(4)-on-(3)*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot HC\!<\!\!{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}\!\!>\!C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ *(vgl. S. 5)*. *B.* Aus 4-Chlor-p-menthanon-(3) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 23). — Öl. Kp_{16}: 107—109°. — Liefert beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110° bis 120° p-Menthen-(3)-on-(5) (S. 66).

S. 5, Z. 16 v. o. statt „Kp_{135}" lies „$Kp_{13,5}$".

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = HO \cdot C_{10}H_{17}:N \cdot OH$ *(vgl. S. 5)*. F: 131—133° (KÖTZ, STEINHORST, *A.* **379**, 23).

7. ***δ-Oxy-γ-oxo-δ-methyl-α-[1-methyl-cyclopropyl]-pentan, [α-Oxy-isopropyl]-[β-(1-methyl-cyclopropyl)-äthyl]-keton*** $C_{10}H_{18}O_2$ = ${H_2C \atop H_2C}\!\!>\!C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-1-isohexenyl-cyclopropan bei der Oxydation mit $KMnO_4$, neben anderen Produkten (KISHNER, Ж. **50**, 12; *C.* **1923** III, 669). — Riecht pfefferminzartig. F: 14,5—15°. Kp_{749}: 222,5°. D_4^{20}: 0,9406. n_D^{20}: 1,4491. Löslich in Wasser. — Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_3H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Tafeln (aus Methanol); F: 149—151°; leicht löslich in Alkohol. Nadeln (aus Benzol) mit $^1/_2C_6H_6$; F: 115—122° (KISHNER, Ж. **50**, 13; *C.* **1923** III, 669).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. **1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-(3)** oder **1-Methyl-cyclopenten-(3)-ol-(3)-on-(2)** $C_6H_8O_2$ = ${H_2C—CH_2 \atop OC \cdot C(OH)}\!\!>\!C \cdot CH_3$ oder ${HC \cdot CH_2 \atop HO \cdot C \cdot CO}\!\!>\!CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclopentandion-(2.3), S. 310.

2-Acetoxy-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) oder **3-Acetoxy-1-methyl-cyclopenten-(3)-on-(2)** $C_8H_{10}O_3$ = ${H_2C—CH_2 \atop OC \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)}\!\!>\!C \cdot CH_3$ oder ${HC \cdot CH_2 \atop CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot CO}\!\!>\!CH \cdot CH_3$[1]. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentandion-(2.3) beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (MEYERFELD, *Ch. Z.* **36**, 550). — Krystalle (aus Wasser). F: 65°. Kp_{12}: 129—130°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in Essigsäure in der Kälte ein bei 170° schmelzendes Phenylhydrazon (Syst. No. 1983); mit überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure in der Wärme entsteht das Osazon des 1-Methyl-cyclopentandions-(2.3) (Syst. No. 1967).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5) (Monoenol-Form des Dihydroorcins)*** $C_7H_{10}O_2 = HC\!<\!\!{C(OH) \cdot CH_2 \atop CO—CH_2}\!\!>\!CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexandion-(3.5), S. 312.

3-Äthoxy-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_9H_{14}O_2$ = $HC\!<\!\!{C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \atop CO—CH_2}\!\!>\!CH \cdot CH_3$. *B.* Neben einer öligen Modifikation aus Dihydroorcin beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure oder aus dem Silbersalz des Dihydroorcins und Äthyljodid in Benzol (GILLING, *Soc.* **103**, 2032). — Trennung von der öligen Modifikation durch Ausfrierenlassen an der Luft. — Campherartig riechende Nadeln mit 1 H_2O (aus wasserhaltigem Aceton). F: 42°. Leicht löslich. Gibt das Krystallwasser im Vakuumexsiccator unter Verflüssigung ab. — Beide Modifikationen liefern beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge das Ausgangsmaterial.

[1]) Zur Konstitution vgl. ROJAHN, RÜHL, *C.* **1926** I, 3319; STAUDINGER, RUZICKA, REUSS, *C.* **1927** II, 2282.

2. *1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2)* $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Formyl-cyclohexanon-(2), S. 312.

1-Äthoxymethylen-cyclohexanon-(2) $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) bei der Einw. von Formiminoäthyläther-hydrochlorid (CLAISEN, Priv.-Mitt.). — Kp_{16}: 128,2—128,4°; $D_4^{19,6}$: 1,0289; $n_\alpha^{19,6}$: 1,4962; $n_D^{19,6}$: 1,500; $n_\beta^{19,6}$: 1,5116; $n_\gamma^{19,6}$: 1,5222 (v. AUWERS, *A.* **415**, 216).

1-Acetoxymethylen-cyclohexanon-(2) $C_9H_{12}O_3$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) und Acetylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, *A.* **415**, 217). — Kp_{14}: 142—143°; $D_4^{15,6}$: 1,1150; $n_\alpha^{15,6}$: 1,4954; $n_D^{15,6}$: 1,499; $n_\beta^{15,6}$: 1,5104 (v. AU.). — Bräunt sich beim Aufbewahren an der Luft (v. AU.). Kondensiert sich mit Natrium-cyanacetamid in absol. Alkohol zu 2-Oxy-3-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3336) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1356).

3. 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5) (Monoenol-Form des Dimethyldihydroresorcins) $C_8H_{12}O_2 = HC<\frac{C(OH)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5), S. 313.

Hypobromit des 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5), Dibromdimethyldihydroresorcin $C_8H_{10}O_2Br_2 = BrC<\frac{C(OBr)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$ *(S. 7).* Siehe bei 4.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), S. 314.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2$.

1. *1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)* oder *1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(5)-on-(3)* $C_9H_{14}O_2 = HC<\frac{C(OH)\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ oder $HC<\frac{CO\cdot CH(CH_3)}{C(OH)\text{—}CH_2}>C(CH_3)_2$ *(Monoenol-Form des Trimethyldihydroresorcins)* ist desmotrop mit 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5), S. 316.

Bis-[5-oxo-2.3.3 (oder 3.3.4)-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-äther, Trimethyldihydroresorcinanhydrid $C_{18}H_{26}O_3$ = $H_2C<\frac{C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH}>C\cdot O\cdot C<\frac{CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}{CH\text{———}CO}>CH_2$ oder $CH_3\cdot HC<\frac{C(CH_3)_2\cdot CH_2}{CO\text{———}CH}>C\cdot O\cdot C<\frac{CH_2\cdot C(CH_3)_2}{CH\text{———}CO}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5) bei der Einw. von Phosphortrichlorid, neben anderen Produkten (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1108). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 158—159°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Benzol.

2. *1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), Santenolon* $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus Santenolonglucuronsäure (Syst. No. 2617), die im Organismus des Kaninchens aus Santenon entsteht, durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder bei der Oxydation mit schwach alkalischer $KMnO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur (HÄMÄLÄINEN, *Skand. Arch. Physiol.* **27**, 218; *C.* **1912** II, 856). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +15,42° (in Alkohol; c = 4). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung bei 90° Santensäure (Syst. No. 964).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   CH·CH3  |
H2C—CH———CH·OH
```

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_2N_3 = C_9H_{14}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 222—223° (HÄMÄLÄINEN, *C.* **1912** II, 856).

3. *2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5)* $C_9H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C—C(OH)$ / $(CH_3)_2C—CH$ >CO[1]). *B.* Aus 4-Brom-1-acetoxy-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Verseifung des entstandenen öligen Acetats (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2244). — Krystalle (aus Wasser). F: 86°. —

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung und ihrer Derivate vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks veröffentlichte Arbeit von INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 365.

Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanon-(4).

4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) $C_9H_{13}O_2Br$ = $(CH_3)_2C—C(OH)$ / $(CH_3)_2C—CBr$ >CO. *B.* Aus Dibromphoron (Ergw. Bd. I, S. 390) und 3 Mol konz. Schwefelsäure bei 24-stdg. Aufbewahren (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2241). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Löslich in heißem Wasser. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. — Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Tetramethylbernsteinsäure, bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung α'-Oxo-$\alpha.\alpha.\beta.\beta$-tetramethyl-glutarsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung erhält man 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanon-(4). Konzentrierte Schwefelsäure greift bei 200° nicht an. Liefert mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessig 5.5-Dibrom-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentandion-(3.4) (S. 316).

4-Brom-1-acetoxy-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) $C_{11}H_{15}O_3Br$ = $(CH_3)_2C—C(O\cdot CO\cdot CH_3)$ / $(CH_3)_2C—CBr$ >CO. *B.* Aus 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2242). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 74°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Verseifung des entstandenen öligen Acetats 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5).

4-Brom-1-[carbomethoxy-oxy]-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) $C_{11}H_{15}O_4Br$ = $(CH_3)_2C—C(O\cdot CO_2\cdot CH_3)$ / $(CH_3)_2C—CBr$ >CO. Krystalle (aus verd. Alkohol und Äther). F: 75—77° (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2242).

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthen-(1)-ol-(8)-on-(6), Oxycarvotanaceton, Carvonhydrat*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C<^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***Optisch aktives Carvonhydrat*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C<^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Semicarbazon entsteht aus einem optisch-aktiven α-Terpineolnitrosochlorid (Ergw. Bd. VI, S. 42) beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol (RUPE, ALTENBURG, *B.* **43**, 3473).

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N$ = $HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot OH$ *(vgl. S. 9)*. F: 114° (RUPE, ALTENBURG, *B.* **43**, 3473).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3$ = $HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 9)*. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (RUPE, ALTENBURG, *B.* **43**, 3473).

b) ***dl-Carvonhydrat*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C<^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 10)*. *B.* Aus dem Oxim des 1-Isonitramino-p-menthanol-(8)-ons-(2) (Syst. No. 2221) bei der Einw. geringer Mengen von Mineralsäuren (CUSMANO, LINARI, *G.* **42** I, 6).

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N$ = $HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot OH$ *(S. 10)*. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des dl-α-Terpineols (Ergw. Bd. VI, S. 41) beim Erhitzen mit Pyridin in Aceton (WALLACH, *A.* **414**, 261). Aus „isomerem dl-Pinennitrosoazid" (S. 74) beim Kochen mit sehr verd. Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 248). Aus dl-α-Terpineol-nitrosoazid (S. 507) beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung (F., N., *Soc.* **99**, 250). Aus dem Oxim des Oxypinocamphons (S. 511) bei der Einw. von verd. Essigsäure oder Oxalsäure-Lösung (CUSMANO, *G.* **41** I, 143; *R. A. L.* [5] **19** I, 752; **19** II, 66). Bei mehrstündigem Kochen des Oxims des 2-Hydroxylamino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Syst. No. 1938) mit Oxalsäure-Lösung (C., *G.* **40** II, 129). Aus dem Oxim des 2-Isonitramino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Syst. No. 2221) beim Erwärmen mit Wasser oder Essigsäure auf dem Wasserbad (C., *G.* **41** I, 141; *R. A. L.* [5] **19** I, 750; **19** II, 66). Aus dem Oxim des 1-Isonitramino-p-menthanol-(8)-ons-(2) (Syst. No. 2221) beim Erwärmen mit Alkalilauge (C., LINARI, *G.* **42** I, 6). — Prismen (aus Äther + Ligroin), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (W.), 133,5° (F., N.), 133—134° (C.). — Liefert bei der Einw. von HNO_2 und Umsetzung des öligen Reaktionsprodukts mit Semicarbazid in verd. Alkohol das Semicarbazon des dl-Carvonhydrats (C., *G.* **40** II, 130).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3$ = $HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 10)*. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) bei der Einw. von salpetriger Säure und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Semicarbazid in verd. Alkohol (CUSMANO, *G.* **40** II, 130). — F: 174°.

2. ***Oxyoxo-Verbindung*** $C_{10}H_{18}O_2$ ***aus 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2).*** *B.* Aus linksdrehendem 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (S. 32) bei dreitägigem Schütteln mit verd. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 281). — Krystallisiert bei längerem Aufbewahren. Kp_{16}: 140°. D^{20}: 1,0285. n_D: 1,4917. Mischbar mit wenig Wasser. — Reduziert Silberlösung. Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Carvacrol.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_{10}H_{18}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 123—124° (WALLACH, *A.* **414**, 281).

3. ***Oxyoxo-Verbindung*** $C_{10}H_{16}O_2$.

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = C_{10}H_{16}O:N\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des β-Terpineols (Ergw. Bd. VI, S. 42) bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung oder beim Erwärmen mit Pyridin und Aceton (WALLACH, *A.* **345**, 130; **414**, 264). — Wenig gefärbte glasige Masse. — Liefert bei der Einw. von $10^0/_0$iger Schwefelsäure ein Keton $C_{10}H_{14}O$ (S. 105), bei der Einw. von wäßr. Oxalsäure-Lösung p-Menthadien-(1.x)-al-(9) (S. 103).

4. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2)-on-(3), Oxypinocamphon*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

```
OC—C(OH)(CH3)—CH
|      CH2       |
H2C—CH ———————— C(CH3)2
```

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = C_{10}H_{16}O:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen der wäßrigen oder methylalkoholischen Lösung oder besser beim Aufbewahren der wäßr. Lösung der Alkalisalze des Oxims des 2-Isonitramino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Syst. No. 2221) (CUSMANO, *G.* **41** I, 142; *R. A. L.* [5] **19** I, 751; **19** II, 66). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 128° nach vorherigem Erweichen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Beständig gegen Alkalien. Bei der Einw. von verd. Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Bei der Umsetzung mit verd. Essigsäure oder Oxalsäure-Lösung entsteht das Oxim des dl-Carvonhydrats (S. 510).

```
HO·N:C—C(O·CH3)(CH3)—CH
|        CH2          |
H2C—CH —————————— C(CH3)2
```

Methyläther-oxim, Methoxyisonitrosopinan $C_{11}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt dem im *Hptw. Bd. V, S. 154* als Verbindung $C_{11}H_{19}O_2N$ beschriebenen Produkt zu (DEUSSEN, *A.* **374**, 112). — *B.* Neben Nitrosopinen durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf Pinennitrosochlorid (DEUSSEN, PHILIPP, *A.* **369**, 62; D., *A.* **374**, 112). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Zersetzt sich bei ca. 225°. Liefert beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure Hydrochlor-dl-carvoxim.

5. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), Camphanol-(3)-on-(2), 3-Oxy-d-campher*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
|   C(CH3)2  |
H2C—CH———CH·OH
```

3-Oxy-d-campher-Derivate, von denen ungewiß ist, zu welcher der beiden im Hptw. S. 11 u. 12 beschriebenen Formen sie sterisch gehören.

Kohlensäure-[d-campheryl-(3)-ester]-chlorid, Chlorameisensäure-[d-campheryl-(3)-ester] $C_{11}H_{15}O_3Cl = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot O\cdot COCl\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 3-Oxy-d-campher und Phosgen (MERCK, D. R. P. 247453; *C.* **1912** II, 162; *Frdl.* **11**, 117). — Kp_5: 126°.

Cyanamidcarbonsäure-[d-campheryl-(3)-ester] $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CN\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[d-campheryl-(3)-ester] (s. o.), Cyanamid und Natronlauge (MERCK, D. R. P. 247453; *C.* **1912** II, 162; *Frdl.* **11**, 117). — Nadeln (aus Chloroform + Benzin). F: ca. 112°. — Das Natriumsalz [Nadeln (aus Alkohol + Äther)] schmilzt nach dem Trocknen an der Luft bei 141°, nach dem Trocknen bei 100° bei 260° (Zers.).

Allophansäure-[d-campheryl-(3)-ester] $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Cyanamidcarbonsäure-[d-campheryl-(3)-ester] (s. o.) und $50^0/_0$iger Schwefelsäure bei 60—70° (MERCK, D. R. P. 248164; *C.* **1912** II, 210; *Frdl.* **11**, 892). — Nadeln (aus Chloroform + Benzin). F: 204°.

6. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6 oder 1[1])-on-(2), Camphanol-(6 oder 1[1])-on-(2), β-Oxy-d-campher*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formeln.

```
HO·HC—C(CH3)—CO              H2C—C(CH2·OH)—CO
|    C(CH3)2   |     oder    |    C(CH3)2     |
H2C—CH———CH2                 H2C—CH ——————— CH2
```

Methyl-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd $C_{11}H_{18}O_3S_2 = C_{10}H_{15}O\cdot SO\cdot SO\cdot CH_3$[1]). *B.* Aus dem Natriumsalz der d-Campher-thiosulfonsäure-(6 oder 1[1]) und Methyljodid in Methanol (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1098). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 66°. Anfangsdrehung in Chloroform (c = 2,5) $[\alpha]_D^{16,5}$: +45,44°, nach 18-stdg. Aufbewahren $[\alpha]_D^{16,5}$: +44,48°; Mutarotation der Lösungen in salzsäure-haltigem und natriumäthylat-haltigem Alkohol: H., *Soc.* **97**, 1094.

Butyl-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd $C_{14}H_{24}O_3S_2 = C_{10}H_{15}O\cdot SO\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$[2]). *B.* Aus dem Natriumsalz der d-Campher-thiosulfonsäure-(6 oder 1[1]) und Butyljodid in Butylalkohol (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1094, 1098). — Prismen. F: 55°. $[\alpha]_D^{17}$: —23,60° (in Chloroform; c = 1).

Di-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfid $C_{20}H_{30}O_2S_2 = C_{10}H_{15}O\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_{15}O$ *(S. 13)*. *B.* Durch Einw. von verd. Natronlauge auf Di-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd bei 100° (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1097).

Di-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd $C_{20}H_{30}O_4S_2 = C_{10}H_{15}O\cdot SO\cdot SO\cdot C_{10}H_{15}O$[2]). *B.* Durch Erwärmen der wäßr. Lösung von d-Campher-sulfinsäure-(6 oder 1[1]) in Gegenwart von wenig verd. Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1097). Aus dem Natriumsalz der d-Campher-sulfinsäure-(6 oder 1[1]) und Jod in wäßr. Lösung (H.). — Prismen. F: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{16,5}$: —64,7° (in Chloroform; c = 5), —68,8° (in Chloroform; c = 1); optische Drehung in Alkohol, salzsäure-haltigem Alkohol, natriumäthylat-haltigem Alkohol und Eisessig: H., *Soc.* **97**, 1093. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig erhält man d-Campher-sulfonsäure-(6 oder 1[1]). Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° entstehen Di-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfid und das Natriumsalz der d-Campher-sulfinsäure-(6 oder 1[1]).

7. ***1[1]-Oxo-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 7.7-Dimethyl-1-formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CHO)—CH·OH
 |    C(CH3)2   |
H2C—CH————CH2
```

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = C_{10}H_{15}(OH):N\cdot OH$. *B.* Aus 10.10-Dinitro-camphanol-(2) bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (LIPP, *A.* **399**, 258). — Nadeln (aus Ligroin). F: 127—128,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Unverändert löslich in verd. Kalilauge und kalten Mineralsäuren. — Wird bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure gespalten.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-oxymethylen-cyclohexanon-(3), 2-Oxymethylen-p-menthanon-(3), 2-Oxymethylen-menthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ C(:CH\cdot OH)\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 2-Formyl-menthon, S. 320.

Äthyläther, 2-Äthoxymethylen-menthon $C_{13}H_{22}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{11}H_{17}O$. *B.* Aus 2-Oxymethylen-menthon bei der Einw. von Formiminoäthyläther-hydrochlorid (CLAISEN, Priv.-Mitt.). — Kp_{18-19}: 148,5°; $D_4^{15,15}$: 0,9696; $n_\alpha^{15,15}$: 1,4859; $n_D^{15,2}$: 1,489; $n_\beta^{15,15}$: 1,4995; $n_\gamma^{15,15}$: 1,5091 (v. AUWERS, *A.* **415**, 218).

Acetat, 2-Acetoxymethylen-menthon $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{11}H_{17}O$ *(S. 14)*. *B.* Aus 2-Oxymethylen-menthon und Acetylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, *A.* **415**, 218). — Kp_{15}: 164,6—166°; $D_4^{16,0}$: 1,0318; $n_\alpha^{16,0}$: 1,4842; n_D^{16}: 1,488; $n_\beta^{16,0}$: 1,4970; $n_\gamma^{16,0}$: 1,5052 (v. AU.). — Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium: KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 635.

2. ***5-Methyl-1-oxymethyl-2-isopropenyl-cyclohexanon-(6), Oxymethyl-dihydrocarvon*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH(CH_2\cdot OH)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Oxymethylen-dihydrocarvon (S. 332) bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 629). — Nur als Benzoat (F: 111°) isoliert.

3. ***1.3.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), 3-Methyl-camphanol-(3)-on-(2), 3-Oxy-3-methyl-d-campher*** $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH————C(CH3)·OH
```

---

[1]) Nach HILDITCH (*Soc.* **97**, 1095) hat diese Verbindung die Konstitution eines Campher-thiosulfonsäuremethylesters; zur Konstitution von Disulfoxyden im allgemeinen vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.

[2]) Zur Konstitution vgl. HILDITCH (*Soc.* **97**, 1095) und Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.

Oxim $C_{11}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot OH}_{C(CH_3)\cdot OH}$. *B.* Aus β-Isonitrosoepicampher (S. 326) und Methylmagnesiumjodid in Äther (FORSTER, *Soc.* 103, 668). — Nadeln mit 0,5 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3¹-Nitro-1.3.7.7-tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), 3-Nitromethyl-camphanol-(3)-on-(2), 3-Oxy-3-nitromethyl-d-campher $C_{11}H_{17}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon bei der Einw. der Natriumverbindung des Nitromethans in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (FORSTER, WITHERS, *Soc.* 101, 1332). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +159,5° (in Chloroform; c = 1). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumcarbonat-Lösung [d-Campher]-chinon.

4. ***3¹-Oxy-1.3.7.7-tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), [d-Campheryl-(3)]-carbinol, 3-Oxy-methyl-d-campher, α-Oxymethyl-d-campher*** $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxymethylen-d-campher (S. 333) in verd. Alkohol oder verd. Natronlauge bei der Hydrierung in Gegenwart von fein verteiltem Nickel (RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* 1, 453; R., D. R. P. 307357; *C.* 1918 II, 493; *Frdl.* 13, 1060); Geschwindigkeit dieser Reaktion: R., A., *Helv.* 2, 214. Reinigung über die Verbindung mit Calciumchlorid: R., A., T. — Bitterbrennend schmeckendes Öl. Kp_{11}: 143—144°; D_4^{20}: 1,0502; löslich in ca. 90 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur (R., A., T.). $[\alpha]_D^{20}$: +65,73°; Rotationsdispersion bei 20°: R., A., T., *Helv.* 1, 463. — Wird durch CrO_3 in Essigsäure zu d-Campherchinon oxydiert (R., A., T., *Helv.* 1, 459). Liefert beim Erwärmen mit Natrium ohne Lösungsmittel oder in wasserhaltigem Benzol vorwiegend niedrigerschmelzendes $\alpha.\beta$-Di-[campheryl-(3)]-äthan (S. 373), beim Kochen mit Natrium in wasserfreiem Benzol außerdem noch die höherschmelzende Form (R., A., *Helv.* 2, 224). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge α-Methylen-d-campher (R., A., T., *Helv.* 1, 468). Bei der Einw. von Thionylchlorid entsteht α-Chlormethyl-d-campher, beim Einleiten von Chlorwasserstoff und 24-stdg. Aufbewahren des Reaktionsprodukts daneben α-Methylen-d-campher (R., A., T., *Helv.* 1, 459).

$$H_2C—C(CH_3)—CO \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \quad H_2C—CH——CH\cdot CH_2\cdot OH$$

3-Formyloxymethyl-d-campher $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO}$. *B.* Aus α-Oxymethyl-d-campher beim Kochen mit 86%iger Ameisensäure (RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* 1, 464). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74—75°. Kp_{11}: 142—143°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3-Acetoxymethyl-d-campher $C_{13}H_{20}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Aus α-Oxymethyl-d-campher beim Erhitzen mit Acetanhydrid (RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* 1, 465). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{10}: 148,5—149°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 2-Methyl-o-chinol*** $C_7H_8O_2 = HC\langle{}^{CH\cdot CO}_{CH:CH}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$.

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 3.4.6-Trichlor-o-kresol $C_7H_4O_6N_2Cl_3 = HC\langle{}^{CCl\cdot C(OH)(O\cdot NO_2)}_{CCl=\!=\!=\!=CCl}\rangle C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist — NO_2 oder — $O\cdot NO$] s. bei 3.4.6-Trichlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 175[1]).

2.3.4.5-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 3.4.5.6-Tetrachlor-2-methyl-o-chinol $C_7H_4O_2Cl_4 = ClC\langle{}^{CCl\cdot CO}_{CCl:CCl}\rangle C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Salpetersäure-tetrachlor-methylchinitrol (Ergw. Bd. VI, S. 175) beim Erhitzen mit Ameisensäure oder Benzin (ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* 394, 16). — Blaßgelbe Prismen (aus Benzin). F: 114—115°.

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von FRIES, OEHMKE, *A.* 462, 1.

Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, Benzin und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol. Wird in äther. Lösung durch Stickoxyde in Salpetersäure-tetrachlor-methylchinitrol zurückverwandelt. Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure 3.5.6-Trichlor-toluchinon, beim Erhitzen mit Acetylchlorid die Acetylverbindung (s. u.). Liefert mit Anilin in kaltem Eisessig 3.5.6-Trichlor-4-anilino-2-methyl-o-chinol (Syst. No. 1604).

Acetylverbindung $C_9H_6O_3Cl_4 = ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CCl:CCl}{>}C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-methyl-o-chinol mit Acetylchlorid im Einschlußrohr (ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* **394**, 17). — Gelbliche Tafeln (aus Benzin). F: 86°.

Salpetersäure - tetrachlor - methylchinitrol aus 3.4.5.6 - Tetrachlor - o - kresol $C_7H_4O_6N_2Cl_4 = ClC{<}{CCl\cdot C(OH)(O\cdot NO_2) \atop CCl{=\!=}CCl}{>}C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist — NO_2 oder — $O\cdot NO$] s. bei 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 175[1]).

Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol $C_7H_5O_6N_2Br_3 = HC{<}{CBr\cdot C(OH)(O\cdot NO_2) \atop CBr{=\!=}CBr}{>}C(NO_2)\cdot CH_3$ [NO_2 ist — NO_2 oder — $O\cdot NO$] s. bei 3.4.6-Tribrom-o-kresol, Ergw. Bd. VI, S. 177[1]).

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 4-Methyl-chinol, Toluchinol*** $C_7H_8O_2 = OC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}C{<}{CH_3 \atop OH}$ *(S. 17).* *B.* Zur Bildung durch Einw. von kalter verdünnter Schwefelsäure auf p-Tolylhydroxylamin vgl. BAMBERGER, *A.* **390**, 164. — Nadeln (aus Ligroin oder CS_2). F: 75—76° (korr.) (B., *A.* **390**, 165). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und CS_2 (B.). — Zersetzt sich im Sonnenlicht unter Bildung einer braunen amorphen Säure (B., *A.* **390**, 166). Lagert sich beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in 2.5-Dioxy-toluol um (B., *A.* **390**, 166). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Ammoniumchlorid-Lösung p-Kresol (B., *A.* **390**, 166). Liefert bei der Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure in der Kälte hauptsächlich 2-Oxy-5-methoxy-toluol, den Trimethyläther eines Trioxydimethyldiphenyls (?) (Ergw. Bd. VI, S. 559) und sehr geringe Mengen 2.4-Dimethoxy-toluol; bei der Einw. von äthylalkoholischer Schwefelsäure entstehen die entsprechenden Äthyläther (B., *A.* **390**, 167, 176). — Ist stark giftig (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **91**, 217).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$.

1. ***1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 3.4-Dimethyl-chinol, o-Xylochinol*** $C_8H_{10}O_2 = OC{<}{CH:C(CH_3) \atop CH{=\!=}CH}{>}C{<}{CH_3 \atop OH}$ *(S. 21).* *B.* {In geringer Menge ... (BAMBERGER, BLANGEY, *B.* **36**, 1626}; *A.* **384**, 317).

2. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 2.4-Dimethyl-chinol, m-Xylochinol*** $C_8H_{10}O_2 = OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH{=\!=}CH}{>}C{<}{CH_3 \atop OH}$ *(S. 22).* Versetzt man 2.4-Dimethylchinol unter Kühlung in CO_2-Atmosphäre mit rauchender Salzsäure und erhitzt dann im Rohr auf 100°, so erhält man 5-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und 6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{17}O_2Cl$ (Krystalle, F: 169—170°, löslich in Alkalien) und Spuren von p-Xylohydrochinon (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 793; vgl. *B.* **40**, 2268); bei der Einw. von 2 n-HCl auf dem Wasserbad wurden außer den Chloroxydimethylbenzolen und etwas p-Xylohydrochinon Spuren von p-Xylochinon und 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl beobachtet (B., R., *B.* **46**, 798). Bei längerem Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in Eisessig und nachfolgendem Erhitzen entsteht 6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol neben sehr geringen Mengen 5-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und 3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (B., R., *B.* **46**, 802). Auf analoge Weise entstehen bei der Einw. von wäßr. Bromwasserstoffsäure 5-Brom-4-oxy-1.3-dimethylbenzol und Spuren von p-Xylochinon (?) und 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl (B., R., *B.* **46**, 804), bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig 5-Brom-4-oxy-1.3-dimethylbenzol, 6-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und andere Produkte (B., R., *B.* **46**, 810). Zur Einw. von konzentrierter alkoholischer Schwefelsäure (BAMBERGER, *B.* **40**, 1895, 1899, 1937) vgl. noch B., *A.* **390**, 168 Anm. 4. — Verhalten im Organismus: FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **91**, 214.

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1.

2. *1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.5)-ol-(4)-on-(3), 2.5-Dimethyl-chinol* $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C{<}^{CH \cdot CO}_{CH:CH}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$.

3.4.6-Tribrom-2.5-dimethyl-chinol $C_8H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot C{<}^{CBr:CO}_{CBr:CBr}{>}C(CH_3) \cdot OH$ s. bei 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, Ergw. Bd. VI, S. 246.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = CH_3 \cdot C{<}^{CBr \cdot CO}_{CBr:CBr}{>}C(NO_2) \cdot CH_3$ [NO_2 ist — NO_2 oder — $O \cdot NO$] s. bei 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, Ergw. Bd. VI, S. 245[1]).

Salpetersäure-tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_7O_6N_2Br_3 = CH_3 \cdot C{<}^{CBr \cdot C(OH)(O \cdot NO_2)}_{CBr=\!=\!=\!=CBr}{>}C(NO_2) \cdot CH_3$ [NO_2 ist — NO_2 oder — $O \cdot NO$] s. bei 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, Ergw. Bd. VI, S. 246[1]).

3. **1.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(2)-on-(5), 2.4.5-Trimethyl-chinol** $C_9H_{12}O_2 = OC{<}^{CH:C(CH_3)}_{C(CH_3):CH}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$ *(S. 25)*. *B.* Durch mehrtägige Einw. von verd. Schwefelsäure auf 2.4.5-Trimethyl-phenylhydroxylamin (Bamberger, *B.* 48, 1348). {In geringer Menge durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylochinon (Ba., Blangey, *B.* 36, 1627}; *A.* 384, 291).

4. **1.7.7-Trimethyl-3-oxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Oxymethylen-d-campher** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Ist desmotrop mit 3-Formyl-d-campher, S. 333.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)——CO \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH———C:CH \cdot OH \end{array}$$

3-Methoxymethylen-d-campher $C_{12}H_{18}O_2 = C_8H_{14}{<}^{CO}_{C:CH \cdot O \cdot CH_3}$ *(S. 28)*. Prismen (aus Petroläther). F: 39° (Staudinger, Kon, *A.* 384, 132 Anm. 1). Kp_{10}: 127° (St., K.); Kp_{17}: 143—143,5° (v. Auwers, *A.* 415, 219). $D_4^{15,2}$: 1,0234; $n_\alpha^{15,2}$: 1,5052; $n_D^{15,2}$: 1,509; $n_\beta^{15,2}$: 1,5200; $n_\gamma^{15,2}$: 1,5299 (unterkühlt) (v. Au.). Absorptionsspektrum in Lösung: Lowry, Southgate, *Soc.* 97, 906, 908. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: St., K.

3-Äthoxymethylen-d-campher $C_{13}H_{20}O_2 = C_8H_{14}{<}^{CO}_{C:CH \cdot O \cdot C_2H_5}$ *(S. 28)*. Absorptionsspektrum in Lösung: Lowry, Southgate, *Soc.* 97, 908.

Anhydrid des 3-Oxymethylen-d-camphers $C_{22}H_{30}O_3 = C_8H_{14}{<}^{CO}_{C:CH \cdot O \cdot CH:C}{>}^{OC}C_8H_{14}$ *(S. 29)*. Absorptionsspektrum in Lösung: Lowry, Southgate, *Soc.* 97, 911.

3-Acetoxymethylen-d-campher $C_{13}H_{18}O_3 = C_8H_{14}{<}^{CO}_{C:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}$ *(S. 29)*. Absorptionsspektrum in Lösung: Lowry, Southgate, *Soc.* 97, 908. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Wasser reduziert und gleichzeitig verseift; nimmt in Gegenwart von Palladium in Eisessig oder Methanol keinen Wasserstoff auf (Kötz, Schaeffer, *J. pr.* [2] 88, 634).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. *2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2-Oxy-benzaldehyd, o-Oxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd* $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 31)*. **Stellungsbezeichnung** in den von „Salicylaldehyd" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

[Formel: Benzolring mit Stellungen 1–6; bei 1: ·CHO, bei 2: ·OH]

Vorkommen und Bildung.

V. In geringer Menge im Cassiaöl (von Cinnamomum Cassia) (Dodge, Sherndal, *C.* 1916 I, 478). — *B.* Aus Kohlensäure-bis-[2-chlormethyl-phenylester] durch Kochen mit

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von Fries, Oehmke, *A.* 462, 1.

Hexamethylentetramin in 70%igem Alkohol und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (Fabr. de Laire, D. R. P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197). Aus Kohlensäure-bis-[2-dichlormethyl-phenylester], Phosphorsäure-tris-[2-dichlormethyl-phenylester] und Phosphorsäure-tris-[2-dichlormethyl-phenylester]-dichlorid bei der Verseifung durch Alkalien (Raschig, D. R. P. 233631; *C.* **1911** I, 1388; *Frdl.* **10**, 163). — Darstellung von reinem Salicylaldehyd: Man trägt das technische Produkt in lauwarme gesättigte Kupferacetatlösung ein, schüttelt durch, läßt einige Stunden in Eis stehen, saugt die abgeschiedene Kupferverbindung ab, wäscht mit Alkohol und zuletzt mit Äther aus, zerlegt mit 10%iger Schwefelsäure, nimmt mit Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert (Claisen, Eisleb, *A.* **401**, 95 Anm. 1).

Physikalische Eigenschaften.

F: —7° (Jaeger, *Z. anorg. Ch.* **101**, 142). Kp_{760}: 166—166,5°; Kp_{180}: 139—139,5° (Feinberg, *Am.* **49**, 91); Kp_{22}: 91°; Kp_{18}: 86° (v. Auwers, *A.* **408**, 238). $D_4^{18,4}$: 1,1674 (v. Au.); D_4^{25}: 1,1525; D_4^{30}: 1,1282; D_4^{85}: 1,1036 (J.); D^{45}: 1,141 (Thole, *Soc.* **97**, 2601). Viscosität bei 45°: 0,01669 g/cm sec (Th.). Oberflächenspannung zwischen 0° (44,8 dyn/cm) und 190° (24,9 dyn/cm): J. $n_\alpha^{18,7}$:1,5653; $n_D^{18,7}$: 1,574; $n_\beta^{18,7}$: 1,5967; $n_\gamma^{18,7}$: 1,6210 (v. Au.; s. auch Hantzsch, Meisenburg, *B.* **43**, 100). Absorptionsspektrum von dampfförmigem Salicylaldehyd: Purvis, *Soc.* **105**, 2490. Absorptionsspektrum von Salicylaldehyd in Gemischen s. u. Lösungsvermögen von Salicylaldehyd für Metallsalze: Shaw, *J. phys. Chem.* **17**, 170; vgl. Lenher, *Am. Soc.* **35**, 547. Erstarrungspunkte einiger Gemische mit Trichloressigsäure: Kendall, Gibbons, *Am. Soc.* **37**, 152. Diffusion von Salicylaldehyd in Methanol und Benzol: Thovert, *Ann. Physique* [9] **2**, 417. Molekular-Refraktion von Gemischen mit Methanol und methylalkoholischer Kaliummethylat-Lösung: H., M., *B.* **43**, 100. Absorptionsspektrum von Salicylaldehyd in Alkohol: Waljaschko, Ж. **42**, 754, 785; *C.* **1910** II, 1751; Purvis, *Soc.* **105**, 2491; Baly, Tryhorn, *Soc.* **107**, 1123; *C.* **1916** II, 120; in Natriumäthylat-Lösung: W., Ж. **45**, 208; *C.* **1913** I, 2029; B., T.; in Natronlauge: W., Ж. **45**, 232; in Methanol, Chloroform und Wasser und in wäßriger und alkoholischer Salzsäure: W., Ж. **42**, 754, 786; *C.* **1910** II, 1751; in konz. Schwefelsäure: B., T. Absorptionsspektrum von Gemischen mit Guajacol in alkoh. Lösung: W., Ж. **42**, 779, 804; *C.* **1910** II, 1751. Gemische mit Xylol, Chlorbenzol oder Methylbenzoat emittieren unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen ein Bandenspektrum (Goldstein, *C.* **1910** I, 2057; II, 65). Fluorescenz alkal. Lösungen: W., Ж. **45**, 207. Elektrische Leitfähigkeit anorganischer Salze in Salicylaldehyd: Shaw, *J. phys. Chem.* **17**, 170. Potentialdifferenzen an den Grenzen zwischen mit Salicylsäure gesättigtem Salicylaldehyd und wäßr. Salzlösungen: Beutner, *Am. Soc.* **35**, 344; *Z. El. Ch.* **19**, 325, 467; *Ph. Ch.* **87**, 388. {Salicylaldehyd bildet zwei Reihen Salze .... (Hantzsch, *B.* **39**, 3089; vgl. dagegen Kauffmann, *B.* **40**, 843}; Pauly, *B.* **48**, 934, 2010). Zur Salzbildung vgl. a. S. 518.

Chemisches Verhalten.

Salicylaldehyd reduziert in wäßr. Lösung im Licht Ferrichlorid zu Ferrochlorid (Baudisch, *Bio. Z.* **92**, 192). {Salicylaldehyd gibt mit Wasserstoffperoxyd .... 2.3-Dioxy-benzaldehyd .... (Sommer, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631)}; vgl. jedoch die Eigenschaften des so gewonnenen Produkts und des von Pauly, Lockemann (*B.* **48**, 1813; vgl. a. P., Schübel, L., *A.* **383**, 312) dargestellten 2.3-Dioxy-benzaldehyds (S. 600). Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase: Bach, *C.* **1916** II, 743. Über biochemische Oxydation und Reduktion vgl. S. 518. Salicylaldehyd wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol oder Alkohol zu Salicylalkohol reduziert (Vavon, *C. r.* **154**, 359; *A. ch.* [9] **1**, 153). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure o-Kresol (Clemmensen, *B.* **47**, 60). {.... mit großem Überschuß von Bromwasser erhält man 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Werner, *Bl.* [2] **46**, 277)}; vgl. dazu Auterrieth, Beuttel, *Ar.* **248**, 122). Gibt mit Bromwasserstoff eine unbeständige Additionsverbindung

I. $C_6H_4 \langle {CH:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \atop O=C ——— C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH}$ (Cl am O)

II. $C_6H_4 \langle {CH:C \atop O} \rangle C \langle {C:CH \atop O} \rangle C_6H_4$ (mit $[CH_2]_4$-Brücke zwischen den beiden C)

(Pfeiffer, *A.* **383**, 132). {Behandelt man Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfid .... (Bloch, Höhn, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780)}; als Kondensationsmittel eignet sich Chlorwasserstoff besser als Zinkchlorid (B., H., *J. pr.* [2] **82**, 495). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° wird CO entwickelt (Bistrzycki, Fellmann, *B.* **43**, 774). Über den Verlauf der Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd (Irvine, *Soc.* **79**, 669) vgl. Pauly, Schübel, Lockemann, *A.* **383**, 334. Salicylaldehyd liefert mit ½ Mol Cyclopentanon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1.3-Disalicylal-cyclopentanon-(2) (Mentzel, *B.* **36**, 1502; Borsche, Geyer, *A.* **393**, 42), mit ½ Mol Cyclopentanon und Chlorwasserstoff in Eisessig die Verbindung der Formel I (Syst. No. 2408) (B., G., *A.* **393**, 49); reagiert analog mit Cyclohexanon und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (B., G.). Liefert mit

$^1/_2$ Mol Cycloheptanon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1.3-Disalicylal-cycloheptanon-(2), bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig die Verbindung der Formel II (Syst. No. 2680) (B., G., *A*. **393**, 45, 59). Salicylaldehyd gibt mit 1 Mol aktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Methyl-4-salicylal-cyclohexanon-(3) (B., G., *A*. **393**, 40). Bei der Einw. von Salicylaldehyd auf Pulegon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht Disalicylalaceton (B., G., *A*. **393**, 41). Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 2 Mol Salicylaldehyd und 1 Mol β-Hydrindon mit Chlorwasserstoff bei 0° entsteht die Verbindung der Formel III (Syst. No. 2684) (Ruhemann, Levy, *Soc.* **103**, 562). Salicylaldehyd liefert mit Desoxybenzoin in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol bei 0° Salicylaldesoxybenzoin (Singh, Mazumdar, *Soc.* **115**, 822), in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methanol bei 27° 2.3-Diphenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2393) (S., M.; Das, Ghosh, *Soc.* **115**, 819); 2.3-Diphenylbenzopyroxoniumchlorid entsteht auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Salicylaldehyd und Desoxybenzoin bei 0° (Decker, v. Fellenberg, *A*. **364**, 34). Beim Sättigen einer Lösung von Salicylaldehyd und Acetylaceton in Methanol mit Chlorwasserstoff erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_3$ (S. 518) und ein schokoladebraunes, unschmelzbares Produkt der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_5$ (Chatterji, Ghosh, *Soc.* **113**, 448). Salicylaldehyd liefert mit 2 Mol Benzoylaceton und Chlorwasserstoff in Methanol die Verbindung $C_{27}H_{20}O_4+{}^1/_2H_2O$ (S. 519), mit 1 Mol Benzoylaceton und Chlorwasserstoff in Methanol 2-Phenyl-3-acetyl-benzopyroxoniumchlorid und 2-Methyl-3-benzoyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2515) (Ch., Gh., *Soc.* **113**, 446). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid Salicylaldehydtriacetat (Wegscheider, Späth, *M*. **30**, 853); dieses entsteht auch bei der Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (W., Sp., *M*. **30**, 851; Knoevenagel, *A*. **402**, 124), $FeCl_3$, $ZnCl_2$ usw. (Kn.) oder von Phosphorpentoxyd (Bakunin, *C*. **1917** II, 523). Bei kurzer Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder bei längerer Einw. in Gegenwart von PCl_3, $ZnSO_4$ oder $CuSO_4$ oder größerer Mengen Sulfoessigsäure erhält man Anhydrodisalicylaldehyd oder Gemische von Anhydrodisalicylaldehyd und Salicylaldehydtriacetat (Kn.). Gibt mit Oxalylchlorid in Pyridin bei 0° Oxalsäure-bis-[2-formyl-phenyl]-ester, bei Siedetemperatur Anhydrodisalicylaldehyd (Adams, Gilman, *Am. Soc.* **37**, 2719). Liefert beim Erhitzen mit Thiodiglykolsäure, Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig Di-cumarinyl-(3)-sulfid (Syst. No. 2511) (Stiegler, *M*. **37**, 656). Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Salicylsäure oder 3-Methyl-salicylsäure und nachfolgende Oxydation entstehen nachchromierbare Triphenylmethanfarbstoffe (Bayer & Co., D. R. P. 228838; *C*. **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 215). Salicylaldehyd gibt mit Benzilsäure in Gegenwart von Zinntetrachlorid in siedendem Benzol 4-Oxy-3-formyl-triphenylmethan-α-carbonsäure (Bistrzycki, Fellmann, *B*. **43**, 3580). Über Kondensation von Salicylaldehyd mit primären aromatischen Aminen zu Salicylalverbindungen $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot R$ vgl. Senier, Shepheard, Clarke, *Soc.* **101**, 1955. Beim Schütteln einer alkoh. Lösung von 2 Mol Salicylaldehyd und 1 Mol Anilin mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol Kaliumcyanid erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4329), die auch bei der Einw. von Salicylaldehyd auf 2-Oxy-α-anilino-phenylessigsäurenitril in alkoh. Kalilauge entsteht (Rohde, Schärtel, *B*. **43**, 2277, 2279, 2280); beim Kochen von Salicylaldehyd mit Anilin und Kaliumcyanid bildet sich eine rote Verbindung vom Schmelzpunkt 258°, die ein hellgelbes Acetat vom Schmelzpunkt 195° und ein gelbbraunes Benzoat vom Schmelzpunkt 227° liefert (R., Sch., *B*. **43**, 2285). Salicylaldehyd liefert mit 2-Amino-thiophenol 2-[2-Oxy-phenyl]-benzthiazol $C_6H_4<_{S}^{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Hofmann, *B*. [**13**, 1237; vgl. Claasz, *B*. **49**, 1145; Bogert, Stull, *Am. Soc.* **47**, 3078). {Salicylaldehyd gibt mit Phenylhydrazin .... Biltz, *B*. **27**, 2289)}; Lockemann, Lucius (*B*. **46**, 1014) und Biltz (*B*. **46**, 1015 Anm. 1) konnten das von Biltz (*B*. **27**, 2289) beschriebene β-Salicylalphenylhydrazin (F: 104—105°) nicht wieder erhalten. Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons (durch kryoskopische Messungen bestimmt): Oddo, *G*. **43** II, 359; **45** I, 282. Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons bei Gegenwart von etwas Salicylsäure in Alkohol bei 10° (durch Leitfähigkeitstitration bestimmt): Grassi, **40** II, 152. Salicylaldehyd liefert bei Einw. auf Äthylmagnesiumjodid in Äther, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure und Destillation des Rückstands der äther. Lösung im Vakuum o-Propenyl-phenol und polymeres o-Propenyl-phenol(?) (Ergw. Bd. VI, S. 280) (Pauly, v. Buttlar, *A*. **383**, 280). {Salicylaldehyd verbindet sich mit 2 Mol Piperidin .... (Knoevenagel, Arnot, *B*. **37**, 4498}; Pauly, Schübel, Lockemann, *A*. **383**, 333). Über die Einw. von Salicylaldehyd auf 2-Methyl-indol im Licht vgl. Paternò, *G*. **44** I, 250. Salicylaldehyd liefert mit 2-Methyl-indol und Piperidin in Alkohol 2-Methyl-3-[2-oxy-α-piperidino-benzyl]-indol (Syst. No. 3425) (Scholtz, *B*. **46**, 2144).

III. $C_6H_4<_{O}^{CH:C}$ $\cdot$ $C(C_6H_4)$ $\cdot$ $^{C:CH}_{O}>C_6H_4$

CN · CH · N · C_6H_5 · CH · C_6H_4 · OH (Ring mit O)

Biochemisches Verhalten.

Salicylaldehyd liefert bei der Einw. von gärender Hefe geringe Mengen Salicylalkohol (MAYER, *Bio. Z.* **62**, 460). Wird im Organismus des Kaninchens zu Salicylsäure oxydiert (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 24). Wird durch tierische Gewebsextrakte in Salicylsäure und Salicylalkohol umgewandelt (BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **29**, 130; vgl. SCHMIEDEBERG, *Ar. Pth.* **14**, 294; JAQUET, *Ar. Pth.* **29**, 387; MEDWEDEW, *C.* **1899** I, 849; **1900** II, 771; DONY, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1093; PARNAS, *Bio. Z.* **28**, 282). Das SCHARDINGERsche Enzym der Milch bewirkt teils Disproportionierung von Salicylaldehyd in Salicylsäure und Salicylalkohol, teils Oxydation von Salicylaldehyd zu Salicylsäure durch Sauerstoff oder durch zugesetztes Methylenblau (WIELAND, *B.* **47**, 2091; vgl. W., *B.* **46**, 3340; ABELOUS, ALOY, *C. r.* **166**, 130). — Salicylaldehyd ist für Hefe stark giftig (MAYER, *Bio. Z.* **62**, 459). Wirkung auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 354.

Analytisches.

Die Lösung von Salicylaldehyd in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (PFEIFFER, *A.* **383**, 111; BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 774) und wird beim Erwärmen dunkelrot (B., F.). Salicylaldehyd gibt mit Trichloressigsäure, alkoh. Salzsäure und Chlorwasserstoff-Eisessig (PF., *A.* **383**, 101, 111, 116) sowie mit Kalilauge und wäßr. Ammoniak (PF.; vgl. BERG, *Ch. Z.* **43**, 129) gelbe Lösungen. Das Phenylurethan des Salicylaldehyds schmilzt bei 133° (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 675). Das Phenylhydrazon existiert in 3 Modifikationen, die leicht ineinander übergehen und bei 142—143° schmelzen (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1014); das p-Brom-phenylhydrazon schmilzt bei 175,5° (BILTZ, SIEDEN, *A.* **324**, 315), 171—172° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 539; *R. A. L.* [5] 19 II, 193). Über Bestimmung von Salicylaldehyd in Form des p-Nitro-phenylhydrazons vgl. FEINBERG, *Am.* **49**, 106.

Salze und salzartige Verbindungen des Salicylaldehyds.

Zur Konstitution der Salze vgl. S. 516. — Verbindung mit Bromwasserstoff. Gelbe, sehr unbeständige Prismen (PFEIFFER, *A.* **383**, 132). — $NaC_7H_5O_2+C_7H_6O_2$ *(S. 40)*. Nadeln (PAULY, *B.* **48**, 2011). Geht bei der Einw. von Wasser teilweise in Salicylaldehyd und $NaC_7H_5O_2$ über. — $NaC_7H_5O_2+C_7H_6O_2+{}^1/_2H_2O$ *(vgl. S. 40)*. Das von ETTLING (*A.* **35**, 252) und HANTZSCH (*B.* **39**, 3090) beschriebene Salz dieser Zusammensetzung ist in reinem Zustand farblos (P., *B.* **48**, 2011). — $[(C_7H_5O_2)_3Ti]_2TiCl_6$ *(S. 41)*. *B.* Aus Salicylaldehyd und $TiCl_4$ in wasserfreiem Chloroform (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **48**, 449). Purpurrotes Krystallpulver. Gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. — $Cl_2Th(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus $ThCl_4$ und 4 Mol Salicylaldehyd in siedendem Chloroform (JANTSCH, URBACH, *Helv.* **2**, 497). Kanariengelbe hygroskopische Krystalle. — $2C_7H_6O_2+ThCl_4$. *B.* Aus $ThCl_4$ und 4 Mol Salicylaldehyd in siedendem Äther (J., U.). Hellgelbe Krystalle. — $2C_7H_6O_2+SnCl_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd und $SnCl_4$ (PF., *A.* **383**, 130). Tiefgelbes Krystallpulver. F: ca. 152°; die Schmelze ist blutrot. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_6O_2+SnBr_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd und $SnBr_4$ (PF., *A.* **383**, 131). Tiefgelbe Krystalle. F: 100°; die Schmelze ist gelb und wird oberhalb 160° rot. Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt. Nimmt an der Luft $2H_2O$ auf; das entstehende farblose Dihydrat wird über P_2O_5 wieder wasserfrei und nimmt die ursprüngliche gelbe Farbe wieder an. — Verbindung mit Kaliumacetat $2C_7H_6O_2+CH_3\cdot CO_2K$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Kaliumacetat in heißem Alkohol (WEINLAND, BÄRLOCHER, *B.* **52**, 159). Hellgelbe Nadeln. — Verbindung mit Kaliumpropionat $2C_7H_6O_2+C_2H_5\cdot CO_2K$. Hellgelbe Nadeln (W., B.). — Verbindung mit Kaliumbutyrat $2C_7H_6O_2+CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2K$. Hellgelbe Nadeln (W., B.).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Salicylaldehyd.

Anhydrodisalicylaldehyd, Disalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3$ [1]) *(S. 41)*. *B.* Aus Salicylaldehyd durch Einw. von Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig PCl_5, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ oder viel Sulfoessigsäure, sowie bei kurzer Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 124). Durch Einw. von Oxalylchlorid auf Salicylaldehyd in siedendem Pyridin (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* **37**, 2719). — F: 129° (KN.; A., G.). — Geht bei weiterer Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid in Salicylaldehydtriacetat über (KN.).

Verbindung $C_{17}H_{16}O_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Acetylaceton in wenig Methanol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (CHATTERJI, GHOSH, *Soc.* **113**, 448). — Violette Prismen (aus Essigsäure durch verd. Salzsäure). Verkohlt beim Erhitzen. Löslich in Pyridin. — Gibt ein unbeständiges Hydrochlorid. Das Phenylhydrazon $C_{23}H_{22}O_2N_2$ krystallisiert aus Alkohol in rosaroten Nadeln und schmilzt oberhalb 300°.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] ADAMS, FOGLER, KREGER, *Am. Soc.* **44**, 1126; BERGMANN, v. LIPPMANN, *A.* **452**, 137.

Verbindung $C_{27}H_{20}O_3 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus Benzoylaceton und Salicylaldehyd in wenig Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (CH., GH., *Soc.* **113**, 446). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol + verd. Salzsäure). F: ca. 120°. Löslich in Eisessig. — Bildet ein sehr unbeständiges Hydrochlorid.

Funktionelle Derivate des Salicylaldehyds.

2-Methoxy-benzaldehyd, Salicylaldehydmethyläther („o-Anisaldehyd") $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 43)*. *V.* Im Cassiaöl (von Cinnamomum Cassia) (DODGE, *C.* **1919** I, 747). — Zur *Darst.* aus Salicylaldehyd und Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 539; POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 430; SPÄTH, *M.* **34**, 1995. — Kp_{754}: 243,4° (korr.) (P.); Kp_{18}: 124—125° (v. AUWERS, *A.* **408**, 239); Kp_{10}: 112° (SP.). $D_4^{20,8}$: 1,1326; $n_\alpha^{20,8}$: 1,5525; n_D^{20}: 1,560; $n_\beta^{20,8}$: 1,5795; $n_\gamma^{20,8}$: 1,5991 (v. AU.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: WALJASCHKO, Ж. **42**, 755, 787, 982; *C.* **1910** II, 1751, 1752. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe, in alkoh. Salzsäure und in Chlorwasserstoff-Eisessig mit gelber Farbe (PFEIFFER, *A.* **383**, 111). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 130°: STAUDINGER, *B.* **46**, 3534. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: ST., KON, *A.* **384**, 90. {Durch Erhitzen .... mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat ..... (PERKIN, *Soc.* **31**, 414; *J.* **1877**, 793}; POSNER, *J. pr.* [2] **82**. 429). Gibt mit Benzoylbromid eine sehr unbeständige, bei ca. 50° schmelzende Verbindung (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1739). Liefert beim Erhitzen mit 4-Nitrophenylessigsäure auf 120° in Gegenwart von Piperidin 4'-Nitro-2-methoxy-stilben (PF., *B.* **48**, 1795). Gibt mit 4-Nitro-benzylcyanid in Gegenwart von Natronlauge in Alkohol 2-Methoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril (KAUFFMANN, *B.* **50**, 1621). — $2C_8H_8O_2 + SnCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 180—181°; die Schmelze ist rotbraun (PF., *A.* **383**, 133). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und warmem Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_8H_8O_2 + SnBr_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 131° (PF.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

2-Äthoxy-benzaldehyd, Salicylaldehydäthyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 43)*. *B.* Aus 2-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester bei —60° (GATTERMANN, *A.* **393**, 224). — Gibt bei der Nitrierung 5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyd (CLAYTON, *Soc.* **97**, 2109; G.).

2-Allyloxy-benzaldehyd, Salicylaldehydallyläther $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von Salicylaldehyd mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in absol. Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 95). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{16}: 130°. D^{15}: 1,094. — Lagert sich beim Erhitzen auf 220—230° in 2-Oxy-3-allyl-benzaldehyd um.

2-Acetoxy-benzaldehyd, Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 44)*. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf das in trocknem Äther suspendierte Natriumsalz des Salicylaldehyds (v. AUWERS, *A.* **408**, 239). — Nadeln (aus Äther). F: 38—39° (PFEIFFER, *A.* **383**, 134). Kp_{18}: 142°; $D_4^{44,35}$: 1,1600; $n_\alpha^{44,5}$: 1,5172; $n_D^{44,5}$: 1,523; $n_\beta^{44,5}$: 1,5365; $n_\gamma^{44,5}$: 1,5494 (v. AU.). Absorptionsspektrum in Alkohol und Hexan: WALJASCHKO, Ж. **42**, 755, 788, 990, 1019; *C.* **1910** II, 1751, 1752. — $C_9H_8O_3 + SnCl_4$. Sehr zerfließlicher, krystallinischer Niederschlag (PFEIFFER, *A.* **383**, 134). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Rotfärbung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Oxalsäure-bis-[2-formyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{10}O_6 = OHC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Oxalylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* **37**, 2719). — Platten (aus Benzol). F: 153—154°. Löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Formyl-phenoxyessigsäure, o-Aldehydo-phenoxyessigsäure, Salicylaldehyd-O-essigsäure $C_9H_8O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 45)*. Gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur 4-Nitro-2-formyl-phenoxyessigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2212).

α-[2-Formyl-phenoxy]-propionsäure, α-[o-Aldehydo-phenoxy]-propionsäure, Salicylaldehyd-O-α-propionsäure $C_{10}H_{10}O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischem Alkali (v. AUWERS, *A.* **393**, 362). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 63° und 73°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Salicylsäure-O-α-propionsäure.

α-[2-Formyl-phenoxy]-propionsäureäthylester, α-[o-Aldehydo-phenoxy]-propionsäureäthylester, Salicylaldehyd-O-α-propionsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylaldehyd, α-Brom-propionsäure-methylester und Natriumäthylat in siedendem absol. Alkohol (v. AUWERS, *A.* **393**, 361). — Kp_{19}: 181—183°.

2-Oxy-benzaldehyddimethylacetal, Salicylaldehyddimethylacetal $C_9H_{12}O_3$ = HO·C_6H_4·CH(O·CH_3)$_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Orthoameisensäuretrimethylester in Methanol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 268). — Öl. $Kp_{0,4}$: ca. 65°; bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar.

2-Acetoxy-benzaldiacetat, Salicylaldehydtriacetat $C_{13}H_{14}O_6$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·CH(O·CO·CH_3)$_2$ *(S. 45)*. *B.* Aus Salicylaldehyd durch Kochen mit Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 853) oder durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (W., SP., *M.* **30**, 851; KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 124), von $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ (KN.) oder von Phosphorpentoxyd (BAKUNIN, *C.* **1917** II, 523). Durch Einw. von Acetanhydrid auf Anhydrodisalicylaldehyd (S. 518) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ (KN.). — F: 103° (KN.), 102—103° (W., SP., *M.* **30**, 854). — Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge Salicylaldehyd (W., SP.).

Salicylaldehydschweflige Säure $C_7H_8O_5S$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·O·SO_2H[1]) *(S. 46)*. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Wasser und in $NaHSO_3$-Lösung: WALJASCHKO, Ж. **42**, 776, 801; *C.* **1910** II, 1751

2-Oxy-benzaldoxim, Salicylaldoxim $C_7H_7O_2N$ = HO·C_6H_4·CH:N·OH *(S. 49)*. Zur Konfiguration vgl. BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 824[2]). — Gibt beim schwachen Erwärmen mit Acetanhydrid 2-Oxy-benzaldoximacetat (B., D., *Soc.* **105**, 825).

2-Oxy-benzaldoximacetat, Salicylaldoximacetat $C_9H_9O_3N$ = HO·C_6H_4·CH:N·O·CO·CH_3. *B.* Durch schwaches Erwärmen von Salicylaldoxim mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 825). — Schwach rötliche Krystalle (aus verd. Aceton). F: 69°. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein rotes, amorphes Produkt und eine gelbe Verbindung, die mit Sodalösung Salicylaldoxim liefert. Liefert mit Methyljodid und Silberoxyd in Äther 2-Methoxy-benzaldoximacetat und ein öliges Produkt, bei dessen Verseifung 2-Methoxy-benzaldoxim entsteht.

2-Methoxy-benzaldoximacetat, Salicylaldehyd-methyläther-oximacetat $C_{10}H_{11}O_3N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:N·O·CO·CH_3 *(S. 50)*. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldoxim durch Erwärmen mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 828). Aus Salicylaldoximacetat durch Einw. von Methyljodid und Silberoxyd in Äther (B., D.). — F: 52°.

2-Methoxy-benzaldoxim-O-essigsäure $C_{10}H_{11}O_4N$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:N·O·CH_2·CO_2H. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldoxim und Chloressigsäure in alkal. Lösung (COHN, *P. C. H.* **55**, 736). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 99—100°. Das Natriumsalz schmeckt stark süß.

Diacetyl-oxim-salicylalhydrazon $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = HO·C_6H_4·CH:N·N:C(CH_3)·C(CH_3):N·OH. *B.* Aus Diacetyloximhydrazon und Salicylaldehyd in siedendem Alkohol (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 285). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

Diacetyl-bis-salicylalhydrazon $C_{18}H_{18}O_2N_4$ = HO·C_6H_4·CH:N·N:C(CH_3)·C(CH_3):N·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus Diacetyldihydrazon und Salicylaldehyd in warmem Alkohol (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 288). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 245°.

2.2'-Dioxy-benzaldazin, Disalicylalhydrazin, Salicylaldazin $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·N:CH·C_6H_4·OH *(S. 51)*. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Hydrazin auf Salicylaldehydsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **32**, 755). — Wird beim Erwärmen auf 80° bis 100° tieforangegelb, beim Abkühlen wieder hellgelb (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 442). F: 214° (WIDMAN, *B.* **52**, 1658). Leicht löslich in Benzol (W.). Leicht löslich in Alkalien (T., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem absolutem Alkohol N.N'-Bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 394). Geht bei der Einw. von Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol in Salicylaldehydsemicarbazon über (K.). — $Na_2C_{14}H_{10}O_2N_2$. Grünlichgelbe Tafeln (C., *J. pr.* [2] **85**, 406). Färbt sich bei 180° tiefrot und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Löslich in wenig Wasser mit gelber Farbe; wird durch viel Wasser hydrolysiert.

Salicylaldehyd-[γ-azido-butyryl-hydrazon], Salicylal-[γ-azido-butyryl]-hydrazin $C_{11}H_{13}O_2N_5$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH_2·CH_2·CH_2·N_3. *B.* Aus Isopropyliden-[γ-azido-buttersäurehydrazid] und Salicylaldehyd in schwach schwefelsaurer Lösung (CURTIUS, GIULINI, *B.* **45**, 1049). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105,5°. Leicht löslich in Alkohol, etwas in Wasser.

Salicylaldehyd-crotonylhydrazon, Salicylal-crotonyl-hydrazin $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH:CH·CH_3. *B.* Aus Crotonsäurehydrazid und Salicylaldehyd bei schwachem Erwärmen (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 283). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 190°.

---

[1]) Zur Konstitution der Aldehydbisulfit-Verbindungen vgl. Ergw. Bd. I, S. 808 Anm. 2.
[2]) Vgl. auch S. 121 Anm.

Bernsteinsäure-mono-salicylalhydrazid $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH_2·CH_2·CO_2H. *B.* Aus dem Hydrazinsalz des Bernsteinsäuremonohydrazids und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 89). — Krystalle (aus Wasser). F: 193°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther.

Azidobernsteinsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{18}H_{17}O_4N_7$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·$CH(N_3)$·CH_2·CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus N.N'-Diisopropyliden-azidobernsteinsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, HARTMANN, *B.* **45**, 1055). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 204°.

Methylmalonsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{18}H_{18}O_4N_4$ = CH_3·CH(CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH)$_2$. *B.* Aus Methylmalonsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 301). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 216—217°.

Äthylmalonsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{19}H_{20}O_4N_4$ = C_2H_5·CH(CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH)$_2$. *B.* Aus Äthylmalonsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 311). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 201°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Adipinsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{20}H_{22}O_4N_4$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·$[CH_2]_4$·CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus Adipinsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 6). — Schmilzt oberhalb 275°. Ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig.

Pimelinsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{21}H_{24}O_4N_4$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·$[CH_2]_5$·CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus Pimelinsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 17). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°.

Isoamylmalonsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{22}H_{26}O_4N_4$ = $(CH_3)_2CH$·CH_2·CH_2·CH(CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH)$_2$. *B.* Aus Isoamylmalonsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Alkohol oder Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 305). — Gelbliche Tafeln. F: 186—187°.

Tetrasalicylalverbindung des Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetrahydrazids $C_{34}H_{30}O_8N_8$ = (HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO)$_2$CH·CH(CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH)$_2$. *B.* Aus Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetrahydrazid und Salicylaldehyd in verd. Schwefelsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 366). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 213—214°.

Kohlensäure-amid-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_2N_3$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·NH_2 *(S. 51)*. *B.* Man gießt eine heiße alkoholische Lösung von Salicylaldehyd unter starkem Schütteln in eine auf 90° erwärmte wäßr. Lösung von Semicarbazidhydrochlorid (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 36). Durch Einw. von Semicarbazid auf Salicylaldazin (KNÖPFER, *M.* **32**, 755) und auf Salicylaldehyd-phenylhydrazon (K., *M.* **31**, 92). — F: 229° (K.), 230° (Zers.) (WIDMAN, *B.* **52**, 1657). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1743. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und 70%igem Alkohol 1-[2-Oxy-benzyl]-semicarbazid (Syst. No. 2078) (R., OE.). Gibt bei der Einw. von überschüssigem Hydrazin Salicylaldazin (K., *M.* **32**, 755), bei der Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin Salicylaldehyd-phenylhydrazon (K., *M.* **31**, 91). — $C_8H_9O_2N_3$ + 2HCl. Gelb, unbeständig (H., H., *Soc.* **107**, 1746). — $C_8H_9O_2N_3$ + H_2SO_4. Strohgelb. Zersetzt sich bei 150° (H., H.). An der Luft ziemlich beständig.

Kohlensäure-methylamid-salicylalhydrazid, 4-Methyl-1-salicylal-semicarbazid, Salicylaldehyd-methylsemicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·NH·CH_3. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Methyl-semicarbazid in schwach essigsaurer Lösung (BACKER, *R.* **34**, 199). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{16}H_{16}O_4N_6$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·NH·NH·CO·NH·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus Salicylaldehyd und Hydrazindicarbonsäure-dihydrazid (STOLLÉ, *B.* **43**, 2469). — F: 238°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

Kohlensäure-imid-bis-salicylalhydrazid, symm. N.N'-Bis-salicylalamino-guanidin $C_{15}H_{15}O_2N_5$ = (HO·C_6H_4·CH:N·NH)$_2$C:NH. *B.* Aus N.N'-Diamino-guanidin und Salicylaldehyd in bromwasserstoffsaurer Lösung (GAITER, *G.* **45** I, 454). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 201—203°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{15}O_2N_5$ + HBr. Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Äthoxyessigsäure-salicylalhydrazid, Äthylätherglykolsäure-salicylalhydrazid $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus Äthylätherglykolsäurehydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 173). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

Salicylalhydrazinodiessigsäure $C_{11}H_{12}O_5N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von Salicylaldehyd auf eine Lösung von Hydrazinodiessigsäure in 1n-Kalilauge (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1779). — $KC_{11}H_{11}O_5N_2+{}^1/_2H_2O$. Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 212°.

Salicylalhydrazin-N-essigsäure-N-α-propionsäure $C_{12}H_{14}O_5N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* analog Benzalhydrazin-N-essigsäure-N-α-propionsäure (S. 129). — $NaC_{12}H_{13}O_5N_2+C_{12}H_{14}O_5N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 222° (BAILEY, MIKESKA, *Am. Soc.* **38**, 1780).

α-Oxy-propionsäure-salicylalhydrazid, Milchsäure-salicylalhydrazid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Milchsäurehydrazid in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 183). — Gelbe mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169°.

[d-Weinsäure]-bis-salicylalhydrazid $C_{18}H_{18}O_6N_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und [d-Weinsäure]-dihydrazid in Wasser oder verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 216). — Gelbliches Pulver. F: 261°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Eisessig und Äther. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

Citronensäure-tris-salicylalhydrazid $C_{27}H_{26}O_7N_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Citronensäuretrihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 247). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180° (Zers.).

Schleimsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{20}H_{22}O_8N_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Schleimsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 230). — Färbt sich bei 210° gelb und schmilzt bei 232° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Iminodiessigsäure-bis-salicylalhydrazid, Diglykolamidsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{18}H_{19}O_4N_5 = HN(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 218). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 201—202° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser mit gelblicher Farbe. — $2C_{18}H_{19}O_4N_5+H_2SO_4+H_2O$. Schwach gelblich. Sintert bei 160°, schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Läßt sich nicht umkrystallisieren.

[l-Asparaginsäure]-mono-salicylalhydrazid $C_{11}H_{13}O_4N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-monohydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 330). — Gelblich. F: 226° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Inakt. Dimethylaminobernsteinsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{20}H_{23}O_4N_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus inakt. Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216,5°.

Salicylalhydrazin-N-sulfonsäure $C_7H_8O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Schütteln der wäßr. Lösung von hydrazinsulfonsaurem Barium mit Salicylaldehyd (TRAUBE, VOCKERODT, *B.* **47**, 942). — $Ba(C_7H_7O_4N_2S)_2+2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Bis-[2-methoxy-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dimethoxy-benzaldazin, Salicylaldazin-dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 52)*. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und Hydrazin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 945; PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1064; CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 412). Aus Salicylaldazin und Methyljodid in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (C., *J. pr.* [2] **85**, 408). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (B.; C.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (C.). — Zersetzt sich von 270° an unter Bildung von 2.2'-Dimethoxy-stilben (P., N.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig Bis-[2-methoxy-benzyl]-amin (C., *J. pr.* [2] **85**, 411). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol je nach den Mengenverhältnissen N-[2-Methoxy-benzyl]-N'-[2-methoxy-benzal]-hydrazin oder N.N'-Bis-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin (C., *J. pr.* [2] **85**, 412, 414). — $C_{16}H_{16}O_2N_2+HCl$. Rotgelb, krystallinisch. F: 160° (C., *J. pr.* [2] **85**, 409).]

2-Methoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Salicylaldehyd-methyläther-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd, Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1745, 1746). — Nadeln. F: 215° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* **107**, 1743. — $C_9H_{11}O_2N_3+2HCl$. Dunkelorangefarben. An der Luft ziemlich beständig.

Bis-[2-äthoxy-benzal]-hydrazin, 2.2'-Diäthoxy-benzaldazin, Salicylaldazin-diäthyläther $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzaldehyd und Hydrazin (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1066; GATTERMANN, *A.* **393**, 224). Aus Salicylaldazin und Äthyljodid in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 407). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (G.), 131,6° (P., N.), 130° (C.). Unlöslich in Wasser (C.). — Zersetzt sich von 287° an unter Bildung von 2.2'-Di-äthoxy-stilben (P., N.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol Bis-[2-äthoxy-benzyl]-amin (C.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung (C.). — $C_{18}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Rötliche Krystalle. F: 146° (C., *J. pr.* [2] **85**, 408). Wird durch Wasser oder Alkohol gespalten.

2-Äthoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Salicylaldehyd-äthyläther-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (GATTERMANN, *A.* **393**, 224).

Bis-[2-benzyloxy-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dibenzyloxy-benzaldazin, Salicylaldazindibenzyläther $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylaldazin und Benzylchlorid in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 409). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 157,7° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **9**, 1067), 150° (C.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol (P., N.); unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Benzol, Eisessig und Isoamylalkohol (C.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von 2.2'-Dibenzyloxy-stilben (P., N.). Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure: C., *J. pr.* [2] **85**, 412.

2-Acetoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Acetylsalicylaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetylsalicylaldehyd, Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1745, 1750). — Körniges Pulver (aus Aceton). F: 167°. Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* **107**, 1744. — $C_{10}H_{11}O_3N_3 + 2HCl$. Dunkelgelb. Zersetzt sich an der Luft.

Semicarbazon des α-[2-Formyl-phenoxy]-propionsäure-äthylesters $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt auf dem Wasserbad unter Abgabe des Wassers, erstarrt wieder und zeigt dann den Schmelzpunkt 120° (v. AUWERS, *A.* **393**, 362).

Substitutionsprodukte des Salicylaldehyds.

3-Chlor-2-oxy-benzaldehyd, 3-Chlor-salicylaldehyd $C_7H_5O_2Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Chlor-2-oxy-benzoesäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 215; vgl. WEIL, *B.* **41**, 4147; D. R. P. 196239; *C.* **1908** I, 1504; *Frdl.* **9**, 158). — F: 54° (B. & Co.). Löslich in Natronlauge mit citronengelber Farbe (B. & Co.). — Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und nachfolgende Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Triphenylmethan-farbstoff (B. & Co.).

Azin des 5-Brom-salicylaldehyds, 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd und Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 442). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). Wird beim Erwärmen auf 100° orangefarben, beim Abkühlen wieder gelb. F: 305—307° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in kalter 10%iger Natronlauge und in Ammoniak. — Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd, 3-Nitro-salicylaldehyd-methyläther $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 56)*. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton, mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Wasserstoffperoxyd 3-Nitro-2-methoxy-benzoesäure (STOERMER, *B.* **44**, 655). Wird durch Kochen mit konz. Sodalösung zu 3-Nitro-salicylaldehyd verseift.

5-Nitro-2-oxy-benzaldehyd, 5-Nitro-salicylaldehyd $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 56)*. *B.* Aus 3.6-Dinitro-cumarin beim Kochen mit konz. Ammoniak oder bei der Einw. von 15%iger Natronlauge (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1406). — Liefert mit Nitromethan und alkoh. Kalilauge geringe Mengen einer Verbindung $C_8H_6O_6N_2$ (gelbliche Nadeln aus Eisessig; F: 237—238°) (REMFRY, *Soc.* **99**, 288). — $NaC_7H_4O_4N$. Gelbe Nadeln (C.).

5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-salicylaldehyd-äthyläther $C_9H_9O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Nitrierung von 2-Äthoxy-benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,5) (CLAYTON, *Soc.* **97**, 2109) oder mit Salpeterschwefelsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 225). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 71—72° (C.), 69° (G.). — Liefert bei der Oxydation Äthyläther-5-nitro-salicylsäure (G.). Gibt beim Kochen mit

Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Äthyläther der 5-Nitro-cumarsäure (C.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 203—204° (G.).

5-Nitro-salicylaldehyd-O-essigsäure, 4-Nitro-2-formyl-phenoxyessigsäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch Nitrierung von 2-Formyl-phenoxyessigsäure mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 5° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2212). — Rhomben (aus Essigester). F: 190—192° (korr.). Löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. Die Lösung in heißem Wasser wird auf Zusatz von Natronlauge gelb. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 5-Nitro-salicylsäure-O-essigsäure. — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 222°.

Azin des 5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyds $C_{18}H_{18}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 284—285° (GATTERMANN, *A.* **393**, 225).

Semicarbazon des 5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyds $C_{10}H_{12}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 223° (GATTERMANN, *A.* **393**, 225).

Schwefelanalogon des Salicylaldehyds.

2-Mercapto-benzaldehyd $C_7H_6OS = HS \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumsulfid auf 2-Rhodan-benzaldehyd in wenig warmem Wasser (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2086). — Gelbliches, mercaptanähnlich riechendes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Geht beim Aufbewahren rasch in ein gelbliches Harz über, aus dem der Aldehyd durch Behandlung mit Alkalien regeneriert werden kann. Gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 2.2'-Diformyl-diphenyldisulfid. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung entsteht der Methyläther, der beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in Eisessig 2.2'-Bis-methylmercapto-benzaldazin liefert. Gibt in alkal. Lösung mit Chloressigsäure Thionaphthen-carbonsäure-(2). — Das Phenylhydrazon schmilzt unscharf bei 127—129°. — Natriumsalz. Feine Nadeln oder honiggelbe Tafeln (aus Natriumnitrat-Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Rhodan-benzaldehyd $C_8H_5ONS = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Amino-benzaldehyd mit CuCNS (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2086). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Natriumsulfid in wenig Wasser das Natriumsalz des 2-Mercapto-benzaldehyds.

Diphenyldisulfid-dialdehyd-(2.2'), 2.2'-Diformyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_2 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von 2-Mercapto-benzaldehyd mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2086). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145°.

2.2'-Bis-methylmercapto-benzaldazin $C_{16}H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2-Mercapto-benzaldehyd mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und Erwärmen des entstandenen Methyläthers mit Hydrazinsulfat in Eisessig (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2086). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 119°.

4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-dialdehyd-(2.2'), 4.4'-Dinitro-2.2'-diformyl-diphenylsulfid $C_{14}H_8O_6N_2S = [OHC \cdot C_6H_3(NO_2)]_2S$. *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Natriumthiosulfat in verd. Alkohol (KRÄNZLEIN, D. R. P. 219839; *C.* **1910** I, 1075; *Frdl.* **10**, 161). — Derbe Krystalle (aus Eisessig), kleine Nadeln (aus Xylol). F: 297° bis 297,5°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2. ***3-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 3-Oxy-benzaldehyd, m-Oxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 58)*. *B.* Aus Benzoesäure-[3-dichlormethyl-phenyl]-ester durch Erhitzen mit Wasser und Calciumcarbonat unter 4—5 Atmosphären Druck (RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* **1911** I, 1388; *Frdl.* **10**, 163). — Kp_{20}: 160—161° (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 308); Kp_{17}: 168° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 398). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **105**, 2490; der Lösung in reinem Alkohol: P.; WALJASCHKO, Ж. **42**, 769, 797; *C.* **1910** II, 1751; der Lösung in Wasser und in alkoh. Salzsäure: W., Ж. **42**, 769, 770, 798, 799; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: W., Ж. **45**, 213, 234; *C.* **1913** I, 2029. Thermische Analyse der Gemische mit Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 152. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung bei 25°: $1,0 \times 10^{-8}$ (P., SCH., L.). — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 775. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender konzentrierter Salzsäure m-Kresol (CLEMMENSEN, *B.*

47, 60). [Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd ..... *Frdl.* 1, 586, 587)]; beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,1) bei Temperaturen zwischen 35° und 60° wird außerdem noch 2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd gebildet (FRIEDLÄNDER, SCHENCK, *B.* 47, 3043; vgl. a. PSCHORR, *B.* 34, 4000). Die bei Einw. von 1 Mol Brom auf m-Oxy-benzaldehyd entstehende, von DANKWORTT (*B.* 42, 4170), BAUM (D. R. P. 82078; *Frdl.* 4, 134) als x-Brom-3-oxy-benzaldehyd angesehene Verbindung ist als 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd erkannt worden (PSCHORR, *A.* 391, 25, 27). Geschwindigkeit der Reaktion von m-Oxy-benzaldehyd mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Salicylsäure in alkoh. Lösung bei 10°: GRASSI, *G.* 40 II, 152. Liefert bei der Kondensation mit Diäthyl-m-toluidin, Sulfurierung und Oxydation einen Triphenylmethanfarbstoff, der Wolle gelbgrün färbt (BAYER & Co., D. R. P. 269214; *C.* 1914 I, 437; *Frdl.* 11, 231). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* 43, 775), mit gelber Farbe (PFEIFFER, *A.* 383, 111). Gibt mit Kalilauge und Ammoniak gelbe Lösungen (PF.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 158—160° (BRADY, DUNN, *Soc.* 109, 676).

$2C_7H_6O_2 + SnCl_4$. Gelber krystalliner Niederschlag. Hat keinen bestimmten Schmelzpunkt (PFEIFFER, *A.* 383, 135). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_6O_2 + SnBr_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (PF., *A.* 383, 135). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und heißem Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

3-Methoxy-benzaldehyd $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 59)*. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd und Dimethylsulfat in Natronlauge (POSNER, *J. pr.* [2] 82, 431) oder Kalilauge (SPÄTH, *M.* 34, 1998; NOELTING, *A. ch.* [8] 19, 541). Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzaldehyd mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 90). Man diazotiert 3-Amino-benzaldehyd mit $NaNO_2$ in methylalkoholischer Schwefelsäure bei 0° und erwärmt das Reaktionsgemisch bis zum Sieden (N.). — Kp: 228° (N.), 230° (v. AUWERS, *A.* 408, 239; ST., K.), 232—232,5° (P.); Kp_{12}: 110—111° (SP.). D_4^{14}: 1,1244; $n_\alpha^{14,0}$: 1,5501; $n_D^{14,0}$: 1,557; $n_\beta^{14,0}$: 1,5749; $n_\gamma^{14,0}$: 1,5923 (v. AU.). Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, Ж. 42, 769, 798; *C.* 1910 II, 1751. — Verhalten bei der Oxydation durch Sauerstoff bei 130°: STAUDINGER, *B.* 46, 3534. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: ST., K., *A.* 384, 91. Beim Erhitzen mit Malonsäure und alkoh. Ammoniak auf 120° erhält man 3-Methoxy-zimtsäure und eine Verbindung $C_{13}H_{14}O_2$ (farbloses Öl; Kp_{763}: 312—318°) (POSNER, *J. pr.* [2] 82, 430). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (PFEIFFER, *A.* 383, 103). — $2C_8H_8O_2 + SnCl_4$. Gelbgraues Krystallpulver. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und CS_2 (PF., *A.* 383, 136). Wird durch feuchte Luft und Wasser zersetzt.

3-Acetoxy-benzaldehyd $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 60)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, Ж. 42, 769, 799; *C.* 1910 II, 1751.

3-Oxy-benzaldehyd-dimethylacetal $C_9H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd und Orthoameisensäuretrimethylester in Methanol bei Gegenwart einer geringen Menge Chlorwasserstoff (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 268). — Zähe Flüssigkeit. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Wasser und Petroläther. — Durch Einw. von feuchter Luft entsteht 3-Oxy-benzaldehyd.

3-Oxy-benzaldoxim $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 61)*. F: 90° (BRADY, DUNN, *Soc.* 105, 822). Die Modifikation vom Schmelzpunkt 138° von JOWETT (*Soc.* 77, 710) konnte nicht erhalten werden.

3-Methoxy-benzaldoxim $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther). F: 39—40° (BRADY, DUNN, *Soc.* 105, 2412). — Beim Sättigen der Lösung in Äther mit Chlorwasserstoff entsteht ein salzsaures Salz $C_8H_9O_2N + HCl$ (F: 110—112°); dieses gibt bei Behandlung mit Sodalösung ein Öl, das bei tagelangem Aufbewahren in das Ausgangsoxim übergeht, bei aufeinanderfolgender Einw. von Acetanhydrid und Sodalösung 3-Methoxy-benzaldoximacetat und wenig 3-Methoxy-benzonitril liefert.

3-Methoxy-benzaldoximacetat $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3-Methoxy-benzaldoxim (BRADY, DUNN, *Soc.* 105, 2413). — Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen auf —25°.

3-Oxy-benzalhydrazin, 3-Oxy-benzaldehydhydrazon $C_7H_8ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-benzaldazin beim Kochen mit Hydrazinhydrat (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] 82, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104,5°. — Pikrat $C_7H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

Benzal-[3-oxy-benzal]-hydrazin, 3-Oxy-benzaldazin $C_{14}H_{12}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalhydrazin und [3-Oxy-benzal]-anilin in äther. Lösung bei Zimmertemperatur (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] 82, 246). Durch Einw. von 3-Oxy-benzalhydrazin

auf Benzalanilin ohne Lösungsmittel zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 130° (FR., EI.). — Gelbbraune Krystalle. F: ca. 162°.

Bis-[3-oxy-benzal]-hydrazin, 3.3'-Dioxy-benzaldazin $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd beim Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 247; CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 398; NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 514). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (FR., EI.; C.), 204—205° (N.). Sehr leicht löslich in Alkohol (C.; N.), leicht löslich in Äther (C.), schwer in Äther (N.), sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin (N.); ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (N.), unlöslich in Wasser (C.). Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (N.; C.). — Bildet mit Mineralsäuren farbige Salze (N.).

3-Methoxy-benzalhydrazin $C_8H_{10}ON_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:N·NH_2. *B.* Aus 3.3'-Dimethoxy-benzaldazin beim Kochen mit Hydrazinhydrat (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 250). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{21}: 174—175°.

Bis-[3-methoxy-benzal]-hydrazin, 3.3'-Dimethoxy-benzaldazin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:N·N:CH·C_6H_4·O·CH_3. Der von BOUVEAULT (*Bl.* [3] **17**, 944) unter diesem Namen beschriebenen Verbindung *(Hptw. Bd. VIII, S. 61)* vom Schmelzpunkt 152° muß eine andere Konstitution zukommen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 424). — *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Hydrazinsulfat in Wasser (C.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 75°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther. — $C_{16}H_{16}O_2N_2$ + HCl. Orangegelber Niederschlag (aus Äther). F: 145°. Löslich in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird beim Erwärmen mit Wasser gespalten.

6-Chlor-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Cl$ = HO·C_6H_3Cl·CHO. *B.* Man führt 6-Chlor-3-oxy-toluol in den Kohlensäureester über, chloriert diesen und verseift das Reaktionsprodukt mit Alkalien (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3046). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt in 50%iger Essigsäure mit Salpetersäure (D: 1,3) bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur 6-Chlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd und 6-Chlor-4(?)-nitro-3-oxy-benzaldehyd. — Reizt stark zum Niesen.

6-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_2Cl$ = CH_3·O·C_6H_3Cl·CHO. *B.* Aus 6-Chlor-3-oxy-benzaldehyd und Dimethylsulfat in Sodalösung (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3046). — F: 63°. — Gibt mit Permanganat in essigsaurer Lösung 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure.

4.6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CHO. *B.* Man chloriert 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Chlor oder Sulfurylchlorid, entfernt das neben dem 4.6-Dichlor-3-oxy-toluol entstandene 2.6-Dichlor-3-oxy-toluol durch Sulfurieren, führt das 4.6-Dichlor-3-oxy-toluol (F: 71,5°) in den Kohlensäure-bis-[4.6-dichlor-3-methyl-phenylester] über, chloriert diesen und verseift das Reaktionsprodukt mit Alkalien (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3048; Dr. F. RASCHIG G. m. b. H., Privatmitt.). — F: 130°. Unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol und Alkohol. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

4.6-Dichlor-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_6O_2Cl_2$ = CH_3·O·$C_6H_2Cl_2$·CHO. Nadeln (aus Benzol). F: 117° (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3048).

x.x-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CHO. *B.* Durch Chlorierung von 3-Oxy-benzaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 244826; *C.* **1912** I, 1164; *Frdl.* **10**, 217). — F: 139—140°. — Überführung in Triphenylmethanfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 244826, 254573; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 237.

6-Brom-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Br$ = HO·C_6H_3Br·CHO *(S. 62)*. Wurde im *Hptw.* als x-Brom-3-oxy-benzaldehyd beschrieben. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, *A.* **391**, 25, 27. — Nadeln (aus Essigsäure). F: 135° (korr.) (PSCH.).

6-Brom-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_2Br$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CHO. *B.* Aus 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (PSCHORR, *A.* **391**, 25). Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Brom in siedendem Chloroform (PSCH.). — Platten (aus verd. Methanol). F: 75—76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure.

Semicarbazon des 6-Brom-3-oxy-benzaldehyds $C_8H_8O_2N_3Br$ = HO·C_6H_3Br·CH:N·NH·CO·NH_2. Prismen (aus Eisessig). F: 253° (korr.) (PSCHORR, *A.* **391**, 25).

Semicarbazon des 6-Brom-3-methoxy-benzaldehyds $C_9H_{10}O_2N_3Br$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CH:N·NH·CO·NH_2. Stäbchen. Zersetzt sich bei 251° (korr.) (PSCHORR, *A.* **391**, 26).

2-Jod-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_2I$ = CH_3·O·C_6H_3I·CHO. *B.* Man diazotiert 3-Methoxy-2-amino-benzaldoxim in einem Gemisch aus Essigsäure und Salzsäure bei —5°

mit $NaNO_2$ und versetzt das Reaktionsgemisch mit einer konz. Lösung von Kaliumjodid (FR. MAYER, *B.* **45**, 1109). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 86—87°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

6-Jod-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3I \cdot CHO$. *B.* Aus 3-Methoxy-6-amino-benzaldoxim durch Diazotieren und Behandeln mit Kaliumjodid (FR. MAYER, *B.* **47**, 410). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 114—115°. — Überführung in 4.4'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2'): M.

2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd beim Erwärmen von 3-Oxybenzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,1) (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3043, 3046; vgl. a. PSCHORR, *B.* **34**, 4000). — Fast farblose Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 152° (FR., SCH.). — Bei nacheinanderfolgender Einw. von Barytwasser und Aceton entsteht 7.7'-Dioxy-indigo (FR., SCH., *B.* **47**, 3050).

4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ *(S. 62)*. Zur Darstellung durch Nitrieren von 3-Oxy-benzaldehyd nach PSCHORR (*B.* **34**, 4000) vgl. a. FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3044.

6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ *(S. 63)*. Zur Darstellung durch Nitrierung von 3-Oxy-benzaldehyd nach PSCHORR (*B.* **34**, 4000) vgl. a. PSCH., *A.* **391**, 28; FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3043. — F: 166° (FR., SCH.), 167° (PSCH.). — Reizt stark zum Niesen (FR., SCH.).

6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ *(S. 63)*. Zur Bildung durch Nitrieren von 3-Methoxy-benzaldehyd nach RIECHE (*B.* **22**, 2349) vgl. a. FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 44; HODGSON, BEARD, *Soc.* **1926**, 154. — Gibt mit Aceton und verd. Natronlauge 5.5'-Dimethoxy-indigo (FR., BR., D.; vgl. a. TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 3055).

6-Nitro-3-acetoxy-benzaldehyd $C_9H_7O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3044). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ligroin, Äther, Benzol und Alkohol.

Kohlensäure-bis-[4-nitro-3-formyl-phenylester], Carbonat des 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyds $C_{15}H_8O_9N_2 = CO[O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO]_2$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in Sodalösung (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3044). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

6-Chlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_4NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 6-Chlor-4(?)-nitro-3-oxy-benzaldehyd aus 6-Chlor-3-oxy-benzaldehyd in 50%iger Essigsäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3047). — Nadeln. F: 138°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Bei nacheinanderfolgender Einw. von Barytwasser und Aceton entsteht 4.4'-Dichlor-7.7'-dioxy-indigo (FR., SCH., *B.* **47**, 3051). — Kaliumsalz. Gelbrote Nadeln.

6-Chlor-2-nitro-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CHO$. F: 148° (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3047). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Aceton.

6-Chlor-4(?)-nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_4NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 6-Chlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd aus 6-Chlor-3-oxy-benzaldehyd in 50%iger Essigsäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3047). — Gelbliche Nadeln. F: 104°. Leicht löslich. Ist flüchtig mit Wasserdampf.

4.6-Dichlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_3O_4NCl_2 = HO \cdot C_6HCl_2(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Beim Nitrieren von 4.6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd in Essigsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 60° (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3048). — Krystalle. F: 157°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Bei nacheinanderfolgender Einw. von Barytwasser und Aceton entsteht 4.6.4'.6'-Tetrachlor-7.7'-dioxy-indigo (FR., SCH., *B.* **47**, 3051).

4.6-Dichlor-2-nitro-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_5O_4NCl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6HCl_2(NO_2) \cdot CHO$. F: 69° (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3048).

3-Oxy-benzaldehyd-dimethylmercaptal $C_9H_{12}OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 3-Oxy-benzaldehyd und Methylmercaptan in Äther mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 273). — Dickes Öl.

3. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 4-Oxy-benzaldehyd, p-Oxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 64)*. *B.* Beim Kochen von Carthamin (Syst. No. 4865)

mit verd. Alkalien (KAMETAKA, PERKIN, Soc. 97, 1420). Durch Verseifung von Bis-[4-dichlor-methyl-phenyl]-carbonat (RASCHIG, D.R.P. 233631; C. 1911 I, 1388; Frdl. 10, 163). Man behandelt [4-Carbäthoxy-oxy]-benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff, erhitzt das erhaltene Zinndoppelsalz mit 20%iger Schwefelsäure und verseift das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SONN, MÜLLER, B. 52, 1932). — Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 105, 2492; der Lösung in Alkohol: P.; WALJASCHKO, Ж. 42, 757, 790; C. 1910 II, 1751; in Chloroform, Wasser und alkoh. Salzsäure: W., Ж. 42, 757, 789, 790; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: W., Ж. 45, 217, 237; C. 1913 I, 2029. Thermische Analyse der Gemische mit Phenol (Eutektikum bei ca. 71 Gew.-% Phenol und + 19°): SCHMIDLIN, LANG, B. 45, 906; mit Trichloressigsäure s. unten; mit Dimethylanilin: SCHM., L., B. 45, 906, 911. Molekularrefraktion in Methanol und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung: HANTZSCH, MEISENBURG, B. 43, 100. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung bei 25°: $2,2\times10^{-8}$ (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, A. 383, 307). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 131°: STAUDINGER, B. 46, 3531. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure p-Kresol (CLEMMENSEN, B. 47, 61). Auch bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Cadmiumkathoden entsteht p-Kresol (SCHEPSS, B. 46, 2570). p-Oxy-benzaldehyd entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, FELLMANN, B. 43, 775). Gibt in äther. Lösung bei Umsetzung mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure 4-Oxy-α-amino-phenylessigsäure (FROMHERZ, H. 70, 353). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Salicylsäure in alkoh. Lösung bei 10°: GRASSI, G. 40 II, 152. Gibt mit 2-Methyl-indol in Alkohol in Gegenwart von wenig Salzsäure [4-Oxy-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3519) (SCHOLTZ, B. 46, 2145). — Wird im Organismus der Katze in 4-Oxy-hippursäure und 4-Oxy-benzoesäure übergeführt (DAKIN, J. biol. Chem. 8, 23). — Überführung in Triphenylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 228838; C. 1911 I, 51; Frdl. 10, 215; Höchster Farbw., D.R.P. 293322; C. 1916 II, 360; Frdl. 13, 338. — Läßt sich quantitativ als p-Brom-phenylhydrazon oder p-Nitro-phenylhydrazon bestimmen (FEINBERG, Am. 49, 103, 106). — Das Phenylurethan schmilzt bei 136° (BRADY, DUNN, Soc. 109, 676).

$C_7H_6O_2$ + HBr. Farbloser Niederschlag (GOMBERG, CONE, A. 376, 235). — $2C_7H_6O_2$ + $SnCl_4$. Blättchen (aus Benzol). F: 185° (PFEIFFER, A. 376, 300). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol und Ligroin. Wird durch feuchte Luft und Wasser zersetzt. — $2C_7H_6O_2$ + $SnBr_4$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 154° (PF.). Löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Benzol. — $C_7H_6O_2$ + $CCl_3\cdot CO_2H$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (KENDALL, GIBBONS, Am. Soc. 37, 153). F: 67,8°. Bildet je ein Eutektikum mit 4-Oxy-benzaldehyd und Trichloressigsäure.

Funktionelle Derivate des p-Oxy-benzaldehyds.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

4-Methoxy-benzaldehyd, Anisaldehyd, Aubépine $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Ring mit Bezifferung 1–6) *(S. 67). V.* In sehr geringer Menge im äther. Öl der Blätter von Barosma venusta (GOULDING, ROBERTS, Soc. 105, 2615). Im äther. Öl der Früchte von Pelea madagascarica als Hauptbestandteil (SCHIMMEL & Co., C. 1911 I, 1838). — *B.* Durch Kondensation von Chlormethylendibenzoat mit Anisol in Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (WENZEL, M. 35, 969). {Durch Oxydation von Anethol mittels Ozons in Eisessig . . . OT., A. ch. [7] 13, 126}; vgl. a. WITT, B. 48, 232). Aus Anethol durch gleichzeitige Einw. von Luft und ultraviolettem Licht bei ca. 60° (GENTHE & Co., D.R.P. 225265; C. 1910 II, 1008; Frdl. 10, 987).

S. 67, Z. 29 v. u. statt „Bl. [2] 17" lies „Bl. [3] 17".

F: —2,1° (WALDEN, Ph. Ch. 78, 261), +2,5° (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 142). Kp_{760}: 246° (J.); Kp: 247° (v. AUWERS, A. 408, 240); Kp_{16}: 135°; Kp_{42}: 172° (WENZEL, M. 35, 969); Kp_{14}: 132°; Kp_6: 106—107° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 299). D_4^{25}: 1,1199; $D_4^{?}$: 1,0980; $D_4^{?}$: 1,0764 (J.); $D_4^{18,4}$: 1,1301 (v. AU.). Oberflächenspannung zwischen 0° (44,9) und 210° (22,9 dyn/cm): J. $n_\alpha^{18,7}$: 1,5678; $n_D^{18,7}$: 1,576; $n_\beta^{18,7}$: 1,5976 (v. AU.). Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 105, 2492; Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: WALJASCHKO, Ж. 42, 758, 791; C. 1910 II, 1751. Elektrische Leitfähigkeit: WALD., Ph. Ch. 78, 264; SCHMIDT, Ph. Ch. 75, 316. Magnetische Suseptibilität: PASCAL, Bl. [4] 9, 181. — Thermische Analyse der Gemische mit Trichloressigsäure s. S. 529. Elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von Tetraäthylammoniumjodid in Anisaldehyd: WALD., Ph. Ch. 78, 264; elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid in Anisaldehyd unter 1—3000 kg/cm² Druck bei

20—60°: SCHMIDT, *Ph. Ch.* **75**, 316. Potentialdifferenzen an der Grenze gegen wäßr. Lösungen verschiedener Salze: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 406. Einfluß dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: GUYOT, *C. r.* **159**, 310.

Chemisches Verhalten. Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 80° und 131°: STAUDINGER, *B.* **46**, 3531. Gibt beim Erwärmen mit Natriumpersulfat-Lösung auf dem Wasserbad nahezu quantitativ Anissäure (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 1). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in 70°/₀igem Alkohol ausschließlich Anisalkohol, in einer konz. Lösung in 96°/₀igem Alkohol die Verbindung $C_{16}H_{18}O_3$ (s. u.) (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 157; vgl. a. V., *C. r.* **154**, 360). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Cadmiumkathoden in schwefelsaurer Lösung als Hauptprodukt 4-Methoxy-toluol neben Anisalkohol, Hydroanisoin, 4.4′-Dimethoxy-stilben und anderen Produkten (TAFEL, SCHEPSS, *B.* **44**, 2149); über die Bildung von Anisol bei elektrolytischer Reduktion in saurer Lösung nach LAW (*Soc.* **91**, 759) vgl. T., SCH., *B.* **44**, 2149 Anm. 1. Bei der Einw. von Brom auf Anisaldehyd in CCl_4 in Gegenwart einer kleinen Menge Jod entsteht 3-Brom-anisaldehyd (s. diesen, S. 532) (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1703; vgl. CAHOURS, *A.* **56**, 308; *A. ch.* [3] **14**, 486). Beim Überleiten der Dämpfe von Anisaldehyd mit NH_3 über ThO_2 bei 430° entsteht 4-Methoxy-benzonitril (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 217; *Bl.* [4] **23**, 240; M., *A. ch.* [9] **13**, 211). {Behandelt man ein Gemisch von Anisaldehyd und Wasserstoffpersulfid . . . BLOCH, HÖHN, D.R.P. 214888; *C.* **1909** II, 1780}; BLOCH, HÖHN, BUGGE, *J. pr.* [2] **82**, 473). Beim Erwärmen mit Resorcin und Natronlauge auf dem Wasserbad erhält man 2.4-Dioxy-4′-methoxy-benzhydrol (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 973). Beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° entsteht α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthylen; Geschwindigkeit dieser Reaktion: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 91. Anisaldehyd kondensiert sich mit ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung zu α-[4-Methoxy-phenyl]-β-anisoyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2535) (BODFORSS, *B.* **51**, 198). Gibt beim Erhitzen mit Isovaleriansäureanhydrid und isovaleriansaurem Natrium auf 150—160° den Methyläther des γ-Methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylens und 4-Methoxy-α-isopropyl-zimtsäure (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG, *B.* **51**, 1071; vgl. a. MOUREU, CHAUVET, *C. r.* **124**, 405; M., *A. ch.* [7] **15**, 143). Liefert mit Oxalylbromid in Äther Oxalsäure-bis-[α-brom-4-methoxy-benzylester] (S. 530) (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1742). Anisaldehyd gibt mit lävulinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad Bis-{5-oxo-2-methyl-4-[4-methoxy-benzyliden]-tetrahydro-furyl-(2)}-äther $\left[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}\overset{OC\text{——}O}{\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}}(CH_3)-\right]_2O$ (BORSCHE, *B.* **48**, 843). Durch Umsetzung mit Aminoessigsäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Natrium entsteht β-Oxy-α-amino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* **52**, 1744). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Salicylsäure in Alkohol bei 10°: GRASSI, *G.* **40** II, 152. Anisaldehyd gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung p-Methoxy-styrol (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* **43**, 195). Liefert bei Einw. von Cyclohexylmagnesiumbromid Cyclohexyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol und eine in rötlichen Prismen krystallisierende, bei 165° schmelzende Verbindung der empirischen Zusammensetzung $C_{20}H_{21}O_3$ (SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **45**, 898). Mit Phenylmagnesiumbromid erhält man 4-Methoxy-benzhydrol und Bis-[4-methoxy-benzhydryl]-äther (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* **38**, 1213). — Überführung in einen Triphenylmethanfarbstoff: BAYER & Co., D.R.P. 293352; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **12**, 915. — Über einige Farbenreaktionen vgl. VAN ECK, *C.* **1910** I, 1756. Anisaldehyd läßt sich quantitativ als p-Brom-phenylhydrazon bestimmen (FEINBERG, *Am.* **49**, 87). Das p-Brom-phenylhydrazon schmilzt bei 150° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 191; *G.* **43** II, 538). Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 160° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 806; *G.* **42** I, 532).

$2C_8H_8O_2+H_2S_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und H_2S_2 unter Kühlung (BUGGE, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 516). Krystalle (aus CS_2). Leicht löslich in CS_2 und Chloroform. Zersetzt sich bei etwa 80°. — $2C_8H_8O_2+H_2S_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und H_2S_3 unter Kühlung (BU., BL., *J. pr.* [2] **82**, 516). Nadeln (aus CS_2). Sintert bei 25°; schmilzt unter Zersetzung bei 47—55°. Sehr unbeständig. Bei Einw. von verd. Kalilauge entsteht Anisaldehyd. Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt. — Anisaldehyd-hydrobromid $C_8H_8O_2+HBr$ (*S. 75*). Vgl. a. GOMBERG, CONE, *A.* **376**, 234. — Anisaldehyd-perchlorat $2C_8H_8O_2+HClO_4$. Fast farblose Prismen oder Platten. Zerfließt an der Luft (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2629). — $2C_8H_8O_2+SnCl_4$. Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 158° (PFEIFFER, *A.* **376**, 301). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, sehr wenig in Ligroin. Färbt sich bald rosa. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_8H_8O_2+CCl_3\cdot CO_2H$. Krystalle. F: 30,9° (KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* **37**, 153, 154). Liefert je ein Eutektikum mit Anisaldehyd und Trichloressigsäure.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_3$. *B.* Durch Reduktion von Anisaldehyd, gelöst in wenig 96°/₀igem Alkohol, mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 157). — F: 37°. Kp_{15}: 230°. — Reagiert nicht mit siedendem Essigsäureanhydrid.

4-Allyloxy-benzaldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd, Allylbromid und Kaliumcarbonat in siedendem Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 107). — Kp_{10}: 142°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 260—270° in 4-Oxy-3-allyl-benz-aldehyd um. Oxydiert sich an der Luft zu 4-Allyloxy-benzoesäure.

4-Acetoxy-benzaldehyd $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 74).* Zur Bildung vgl. STAUDINGER, KON, *A.* 384, 92. — Kp_{17}: 152—153° (ST., K.). Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, Ж. 42, 758, 792, 990, 1020; *C.* 1910 II, 1751, 1752. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 80° und 131°: ST., *B.* 46, 3532, 3534. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: ST., K.

[4-Carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd, Kohlensäure-methylester-[4-formyl-phenylester] $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot O\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid mit Wasserstoff und Palladium-Bariumsulfat in siedendem Cumol (ROSENMUND, *B.* 51, 592). — Nadeln. F: 18,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei mäßig schnellem Erhitzen bei 157—158°, bei langsamem Erhitzen tritt vorher Zersetzung ein.

4-[Carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd, Kohlensäure-äthylester-[4-formyl-phenylester] $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und Kohlensäure-äthylesterchlorid in Alkali (ROSENMUND, *B.* 46, 1040; R., DORNSAFT, *B.* 52, 1744). — F: 13° (korr.) (R., D.). Kp_{12}: 170—172° (R.); Kp_{19}: 170—172° (R., D.). — Bei Umsetzung mit Nitromethan und Natriummethylat-Lösung entsteht ein Natriumsalz, das beim Zersetzen mit Salzsäure Kohlensäure-äthylester-[4-(β-nitro-vinyl)-phenylester], beim Zersetzen mit Essigsäure 1²-Nitro-1¹-oxy-4-[carbäthoxy-oxy]-1-äthyl-benzol liefert (R.; R., D.R.P. 247817; *C.* 1912 II, 209; *Frdl.* 11, 1016). Durch Einw. von Aminoessigsäureäthylester und Natrium in Äther erhält man β-Oxy-α-amino-β-[4-carbäthoxy-oxy-phenyl]-propionsäureäthylester (R., D.).

b) Derivate, die durch Veränderung der Aldehydgruppe (bezw. durch Veränderung der Aldehydgruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

4-Oxy-benzaldehyd-dimethylacetal $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und Orthoameisensäuretrimethylester in absol. Methanol bei Gegenwart einer geringen Menge Chlorwasserstoff (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 267). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 60—64°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Methanol. Bei Einw. von feuchter Luft, Säuren oder Alkalien entsteht 4-Oxy-benzaldehyd.

Anisaldehyddiacetat $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur in Gegenwart von $SnCl_2$ oder $FeSO_4$ (KNOEVENAGEL, *A.* 402, 122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

4-Acetoxy-benzaldehyddiacetat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 74).* *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von P_2O_5 (BAKUNIN, *C.* 1917 II, 523).

4-Oxy-benzaldehyd-hydrobromid $C_7H_7O_2Br = HO\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot OH$ s. S. 528.

Anisaldehyd-hydrobromid, α-Brom-4-methoxy-benzylalkohol $C_8H_9O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot OH$ *(S. 75)* s. S. 529.

Oxalsäure-bis-[α-brom-4-methoxy-benzylester] $C_{18}H_{16}O_6Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und Oxalylbromid in Äther (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1742). — Sehr zersetzliche Krystalle. F: ca. 66° (Zers.).

Hydroanisamid, Anishydramid $C_{24}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ *(S. 75).* Bei der Oxydation mit Jod und Soda in wäßrig-benzolischer Lösung entsteht Tris-[4-methoxy-phenyl]-kyanidin $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{<}{N\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \atop N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{>}N$ (Syst. No. 3868) (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* 169, 980; R., *A. ch.* [9] 16, 117).

4-Oxy-benzaldoxim $C_7H_7O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 76).* Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 72°; schmilzt wasserfrei bei 112° (BRADY, DUNN, *Soc.* 105, 821). — Liefert mit Acetanhydrid allein 4-Acetoxy-benz-anti-aldoxim (S. 531), bei Gegenwart von Soda 4-Acetoxy-benzaldoximacetat (S. 531).

4-Oxy-benzaldoximacetat $C_9H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 76).* Die Verbindung von DOLLFUS (*B.* 25, 1925) ist nach BRADY, DUNN (*Soc.* 105, 823) 4-Acetoxy-benz-anti-aldoxim (S. 531).

α-Anisaldoxim, „Anis-anti-aldoxim" $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ [1]) *(S. 76)*. Viscosität einer Lösung in Amylacetat: Thole, *Soc.* 101, 554.

β-Anisaldoxim, „Anis-syn-aldoxim" $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ [1]) *(S. 77)*. Viscosität einer Lösung in Amylacetat: Thole, *Soc.* 101, 554. — Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von β-Anisaldoxim in α-Anisaldoxim: Patterson, Montgomerie, *Soc.* 101, 26, 2101.

Anisaldoxim-O-essigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Anisaldoxims und chloressigsaurem Kalium in Wasser auf dem Wasserbad (Cohn, *P. C. H.* 55, 736). — Nadeln (aus Methanol oder Benzol). F: 111—114°. Das Natriumsalz schmeckt stark süß.

4-Acetoxy-benz-anti-aldoxim $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ [1]). Diese Konstitution teilen Brady, Dunn (*Soc.* 105, 823) der von Dollfus (*B.* 25, 1925) als 4-Oxy-benzaldoximacetat *(Hptw. Bd. VIII, S. 76)* beschriebenen Verbindung zu. — F: 114—115° (Br., D., *Soc.* 105, 826). — Die äther. Lösung liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff neben einem dunkelroten Produkt ein hellrotes Hydrochlorid, das bei Einw. von Sodalösung 4-Acetoxy-benz-syn-aldoxim liefert (Br., D., *Soc.* 105, 827). Gibt mit Acetanhydrid und Sodalösung 4-Acetoxy-benzaldoximacetat (Br., D., *Soc.* 105, 822).

4-Acetoxy-benz-syn-aldoxim $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ [1]). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 4-Acetoxy-benz-anti-aldoxim ein und zersetzt das entstandene Hydrochlorid mit Sodalösung (Brady, Dunn, *Soc.* 105, 827). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132°. — Liefert mit Acetanhydrid bei 30° 4-Acetoxy-benzonitril.

4-Acetoxy-benzaldoximacetat $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldoxim oder 4-Acetoxy-benz-anti-aldoxim, Acetanhydrid und Sodalösung (Brady, Dunn, *Soc.* 105, 822, 825). — Schuppen (aus verd. Aceton). F: 81—82°.

4-Oxy-benzaldehydhydrazon, 4-Oxy-benzalhydrazin $C_7H_8ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dioxy-benzaldazin mit Hydrazin (Franzen, Eichler, *J. pr.* [2] 82, 248). — Nadeln (aus Benzol). F: 139°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Pikrat $C_7H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag (aus Benzol). F: 222°.

Benzal-[4-oxy-benzal]-hydrazin, 4-Oxy-benzaldazin $C_{14}H_{12}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man verreibt 4-Oxy-benzalhydrazin mit Benzalanilin und erhitzt das Reaktionsgemisch auf 180° (Franzen, Eichler, *J. pr.* [2] 82, 247). — F: 239—240°.

Bis-[4-oxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dioxy-benzaldazin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 79)*. Gelbe Krystalle (aus Wasser) mit 1 Mol H_2O (Noelting, *A. ch.* [8] 19, 515). F: 273°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr wenig in Ligroin und CCl_4 (N.). Löslich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe; bildet mit Mineralsäuren farbige Salze (N.). — Ist gegen siedende Säuren recht beständig; wird durch siedende Alkalien zersetzt (N.). Liefert mit Semicarbazid in Alkohol 4-Oxy-benzaldehydsemicarbazon (Knöpfer, *M.* 32, 756).

1-[4-Oxy-benzal]-semicarbazid, 4-Oxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 79)*. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (Zers.) (Henderson, Heilbron, *Soc.* 107, 1747). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* 107, 1743. — Beim Kochen mit Hydrazin und Alkohol entsteht 4.4'-Dioxy-benzaldazin (Knöpfer, *M.* 32, 756). Gibt mit Phenylhydrazin in heißer 20%iger Essigsäure 4-Oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (Kn., *M.* 31, 92). — $C_8H_9O_2N_3 + 2HCl$. Gelb. Unbeständig (H., H., *Soc.* 107, 1747). — $C_8H_9O_2N_3 + H_2SO_4$. Gelb (H., H.).

Dianisalhydrazin, Anisaldazin, 4.4'-Dimethoxy-benzaldazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 80)*. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd-semicarbazon mit alkoh. Natronlauge auf 160° (Wolff, *A.* 394, 100). — Schmilzt bei 168° bezw. 169° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 179° bezw. 180° klar wird (Curtius, *J. pr.* [2] 85, 437; Jaeger, *Z. anorg. Ch.* 101, 153). Dichte D_4^t im anisotropen Gebiet bei 173°: 1,0486, bei 180°: 1,0416, im isotropen Gebiet bei 185°: 1,0313, bei 205°: 1,0150, bei 225°: 0,9977; Oberflächenspannung im anisotropen Gebiet bei 171°: 32,1, bei 179°: 29,4 dyn/cm, im isotropen Gebiet bei 180,5°: 31,2, bei 230,5°: 26,8 dyn/cm (J.). Optisches Verhalten der mit Indophenol gefärbten flüssigen Krystalle: Gaubert, *C. r.* 167, 1075. Orientierung der flüssigen Krystalle an Krystallflächen: Grandjean, *C. r.* 163, 395; 164, 106, 433. — Beim Erhitzen auf 289° beginnt Zersetzung unter Bildung von 4.4'-Dimethoxy-stilben (Pascal, Normand, *Bl.* [4] 9, 1065). Gibt mit Semicarbazid in verd. Alkohol Anisaldehyd-semicarbazon (Knöpfer, *M.* 32, 756). Liefert mit Benzylmagnesiumchlorid zwei Verbindungen $C_{30}H_{30}O_2N_2$ (?; s. bei Benzylmagnesiumchlorid; Syst. No. 2337) (Busch, Fleischmann, *B.* 43, 749).

[1]) Zur Konfiguration vgl. S. 121 Anm. 1.

1-Anisal-semicarbazid, Anisaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 80)*. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (Zers.) (BORSCHE, GERHARDT, *B.* 47, 2910; HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* 107, 1747), 206° (MICHAEL, *Am. Soc.* 41, 422). Neben der farblosen, in Aceton wenig löslichen Form wurde eine geringe Menge einer gelben, in Aceton leicht löslichen Form erhalten: Prismen (aus Aceton), F: 168° (H., H.). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* 107, 1743. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf 160° Anisaldazin und eine geringe Menge Methyl-p-tolyl-äther; beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170° entsteht eine größere Menge Methyl-p-tolyl-äther (WOLFF, *A.* 394, 100). Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig Anisaldehydphenylhydrazon (KNÖPFER, *M.* 31, 93). — $C_9H_{11}O_2N_3 + 2HCl$. Orangegelb. Unbeständig an der Luft (H., H., *Soc.* 107, 1748). — $C_9H_{11}O_2N_3 + H_2SO_4$. Braungelb. Zersetzt sich bei 152° (H., H.). Beständig an der Luft.

4-Methyl-1-anisal-semicarbazid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 4-Methyl-semicarbazid in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung (BACKER, *R.* 34, 200). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Eisessig.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-anisalhydrazid $C_{18}H_{20}O_4N_6 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazodicarbonhydrazid und Anisaldehyd in Wasser (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* 47, 725). — Krystalle (aus Alkohol). F: 222°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol.

Dithiokohlensäure-methylester-anisalhydrazid, Anisal-dithiocarbazinsäure-methylester $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Anisaldehyd (BUSCH, STARKE, *J. pr.* [2] 93, 64). — Farblose Spieße oder Säulen (aus Alkohol), hellgelbe Krystalle (aus Xylol bei 100°). F: 167° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol. Die Lösungen in Benzol und Alkohol sind in der Hitze gelb, in der Kälte farblos.

Weinsäure-bis-anisalhydrazid $C_{20}H_{22}O_6N_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Weinsäuredihydrazid und Anisaldehyd in 50%igem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 216). — Weißes Pulver. F: 231°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser und Äther.

Dimethyl-dianisal-äthylendihydrazin, Äthylen-bis-[methyl-anisal-hydrazin] $C_{20}H_{26}O_2N_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylen-bis-methylhydrazin $H_2N\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$ (s. bei N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-äthylendiamin, Ergw. Bd. III/IV, S. 416) und Anisaldehyd in essigsaurer Lösung (BACKER, *R.* 31, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5°. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Bis-[4-äthoxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Diäthoxy-benzaldazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$ *(S. 80)*. F: 172,3° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1067). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol. — Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 308° entsteht 4.4'-Diäthoxy-stilben.

Bis-[4-benzyloxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dibenzyloxy-benzaldazin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 209,3° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1068). Schwer löslich in heißem Benzol und Alkohol. — Zersetzt sich in der Hitze unter Verkohlung.

Substitutionsprodukte des p-Oxy-benzaldehyds.

3-Brom-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$ *(S. 82)*. {Beim Erhitzen mit Natronlauge .... entsteht Protocatechualdehyd (BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* 4, 134}; vgl. BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 190).

3-Brom-4-methoxy-benzaldehyd, 3-Brom-anisaldehyd $C_8H_7O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$ *(S. 82)*. Wurde im *Hptw.* als 2(oder 3)-Brom-4-methoxy-benzaldehyd beschrieben. — Die Stellung des Bromatoms in 3 folgt aus der Identität des einerseits von Brom-anisaldehyd und Hydantoin und andererseits von 3-Nitro-anisaldehyd und Hydantoin ausgehend gewonnenen 5-[3-Brom-4-methoxy-benzyl]-hydantoins (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* 34, 1063, 1064). — *B.* Aus Anisaldehyd und Brom in CCl_4 in Gegenwart einer kleinen Menge Jod (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* 39, 1703). — Krystalle (aus Äther). F: 54° (K., C.), 52—53° (J., B.). Ist, entgegen der Angabe von v. WALTHER, WETZLICH (*J. pr.* [2] 61, 198) in Natronlauge unlöslich; ist auch in Wasser unlöslich (BODFORSS, *B.* 51, 196 Anm. 1). — Kondensiert sich mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol zu α-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd (B.).

3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd, 3-Nitro-anisaldehyd $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 83)*. *B.* Die Darstellung nach EINHORN, GRABFIELD (*A.* 243, 370) durch Nitrieren von Anisaldehyd mit Salpeterschwefelsäure erfolgt zweckmäßiger bei —10° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* 37, 163). — Kondensiert sich mit ω-Brom-acetophenon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung zu α-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd (BODFORSS, *B.* 51, 196). Gibt mit Benzoylbromid Benzoesäure-[α-brom-3-nitro-4-methoxy-benzylester]; entsprechend entsteht mit Oxalylbromid Oxalsäure-bis-[α-brom-3-nitro-4-methoxy-benzylester] (s. u.) (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1738, 1742).

Oxalsäure-bis-[α-brom-3-nitro-4-methoxy-benzylester] $C_{18}H_{14}O_{10}N_2Br_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Oxalylbromid und 3-Nitro-anisaldehyd (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1742). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 116—118°.

Derivate von Schwefelanalogen des p-Oxy-benzaldehyds.

4-Mercapto-benzaldehyd $C_7H_6OS = HS\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Rhodan-benzaldehyd durch Einw. von heißer Natriumsulfidlösung (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* 45, 2087). — Öl. Löslich in Benzol, Eisessig und heißem Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Geht schnell in eine schwer lösliche, bei ca. 130° schmelzende Substanz über, die durch Erwärmen mit verd. Natronlauge oder mit Eisessig Lösungen gibt, die Mercaptan- und Aldehydreaktion zeigen. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 137°.

4-Methylmercapto-benzaldehyd, Methyl-[4-formyl-phenyl]-sulfid, Thioanisaldehyd $C_8H_8OS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Mercapto-benzaldehyd und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* 45, 2089). Man setzt 4-Jod-thioanisol mit Magnesium in Äther um und behandelt das entstandene 4-Methylmercapto-phenylmagnesiumjodid mit Äthoxymethylenanilin in siedendem Äther (GATTERMANN, *A.* 393, 225). — Gelbliche Blätter von nicht unangenehmem Geruch (aus Ligroin). F: 78° (G.). Kp: 273° (unkorr.); löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (FR., L.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4-Methylmercapto-benzoesäure (G.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 136° (G.), 138° (FR., L.).

4-Äthylmercapto-benzaldehyd, Äthyl-[4-formyl-phenyl]-sulfid $C_9H_{10}OS = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 84)*. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 115° (GATTERMANN, *A.* 393, 227).

4-Rhodan-benzaldehyd $C_8H_5ONS = NC\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzaldehyd durch Umsetzung mit Kupferrhodanür und Kaliumrhodanid (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* 45, 2088). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 78°. Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich.

Diphenyldisulfid-dialdehyd-(4.4'), 4.4'-Diformyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Mercapto-benzaldehyd durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* 45, 2089). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 198°.

4-Methylmercapto-benzaldoxim $C_8H_9ONS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Methylmercapto-benzaldehyd und Hydroxylamin (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* 45, 2089). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110°.

4.4'-Bis-methylmercapto-benzaldazin $C_{16}H_{16}N_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylmercapto-benzaldehyd und Hydrazinsulfat in essigsaurer Lösung (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* 45, 2090). — Bildet nach FRIEDLÄNDER, LENK gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 119°, nach GATTERMANN (*A.* 393, 226) gelbe Blätter (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 193°. Löslich in Alkohol und Eisessig (FR., L.).

4-Methylmercapto-benzaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (GATTERMANN, *A.* 393, 226).

Bis-[4-äthylmercapto-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-äthylmercapto-benzaldazin $C_{18}H_{20}N_2S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 84)*. F: 151—152° (GATTERMANN, *A.* 393, 227).

4-Äthylmercapto-benzaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3S = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 85)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193° (GATTERMANN, *A.* 393, 227).

2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid-dialdehyd-(4.4'), 2.2'-Dinitro-4.4'-diformyl-diphenylsulfid $C_{14}H_8O_6N_2S = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Natriumthiosulfat in verd. Alkohol (KRÄNZLEIN, D. R. P. 219839; *C.* 1910 I, 1075; *Frdl.* 10, 161). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 194,5—195°. Unlöslich oder sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α.α′-Dioxy-4.4′-dimethoxy-dibenzyldisulfid, Bis-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-disulfid $C_{16}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot S \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist als additionelle Verbindung des Anisaldehyds $2C_8H_8O_2 + H_2S_2$ auf S. 529 beschrieben.

α.α′-Dioxy-4.4′-dimethoxy-dibenzyltrisulfid, Bis-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-trisulfid $C_{16}H_{18}O_4S_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot S_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist als additionelle Verbindung des Anisaldehyds $2C_8H_8O_2 + H_2S_3$ auf S. 529 beschrieben.

4-Oxy-benzaldehyd-dimethylmercaptal $C_9H_{12}OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Oxy-benzaldehyd und Methylmercaptan in Äther unter Kühlung ein (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 273). — Krystallplatten (aus Äther + Petroläther). F: 73,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser und Petroläther. — Ist in ungelöstem Zustand beständig, zersetzt sich in Lösung bald. Zersetzung beim Erhitzen: P., v. B., *A.* **383**, 276.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-keton, o-Acetylphenol, o-Acetophenol, 2-Oxy-acetophenon, o-Oxy-acetophenon*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 85)*. *B.* Beim Kochen von Phenol mit Eisessig in Gegenwart von $ZnCl_2$, neben Phenylacetat und p-Oxy-acetophenon (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 30). Aus Phenylacetat und $AlCl_3$, neben p-Oxy-acetophenon (ZAHN; vgl. FRIES, PFAFFENDORF, *B.* **43**, 215 Anm.). Aus diazotiertem 2-Oxy-5-amino-acetophenon und Zinnchlorür in alkal. Lösung unter Kühlung (KUNCKELL, *B.* **44**, 3655). Aus dem Methylester oder Äthylester der 2.4-Dioxo-chroman-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2620) beim Erhitzen mit Kalilauge auf 180° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 335). — Nach Salicylaldehyd und Acetophenon riechendes Öl. Kp_{17}: 106—107°; Kp_{14}: 100° (v. AUWERS, *A.* **408**, 245); Kp_{10}: 96° bis 97° (A., SCH.). $D_4^{20,5}$: 1,1307; $D_4^{14,0}$: 1,1378 (v. AU.). $n_\alpha^{21,3}$: 1,5506; $n_\alpha^{13,8}$: 1,5550; $n_D^{21,3}$: 1,558; $n_D^{13,8}$: 1,562; $n_\beta^{21,3}$: 1,5782; $n_\beta^{13,8}$: 1,5830; $n_\gamma^{21,3}$: 1,5993 (v. AU.). Flüchtig mit Wasserdampf (P., L.; A., SCH.). — Liefert beim Kochen mit Zinntetrachlorid in Benzol die Verbindung $C_8H_7O_2Cl_3Sn$ (s. u.) (PFEIFFER, *B.* **44**, 2658). Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (PFEIFFER, *A.* **383**, 104). Die Lösungen in Alkalilauge und wäßr. Ammoniak sind gelb (PF.; vgl. A., SCH., *A.* **379**, 337). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 107—108° (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 30), 108—108,5° (korr.) (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 97), 109—110° (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 441).

Verbindung mit Kupferacetat $2C_8H_8O_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Moosgrüne Blättchen (aus Benzol) (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 30).

Verbindung $C_8H_7O_2Cl_3Sn$. *B.* Aus 1 Mol o-Oxy-acetophenon und 2 Mol Zinntetrachlorid in siedendem wasserfreiem Benzol (PFEIFFER, *B.* **44**, 2658; *A.* **383**, 104). — Gelbliche Kryställchen. F: ca. 238°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol und Eisessig in der Kälte. — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge eine gelbe Lösung.

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-keton, o-Acetyl-anisol, 2-Methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 85)*. *B.* Aus o-Oxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (v. AUWERS, *A.* **408**, 246). — Kp_{18}: 131,2°. $D_4^{22,5}$: 1,0849. $n_\alpha^{22,5}$: 1,5320; $n_D^{22,5}$: 1,538; $n_\beta^{22,5}$: 1,5533; $n_\gamma^{22,5}$: 1,5678. — Liefert ein bei 114° schmelzendes Phenylhydrazon (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 68).

Methyl-[2-oxy-phenyl]-ketoxim, 2-Oxy-acetophenon-oxim $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$ *(S. 86)*. F: 117° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 337).

Methyl-[2-oxy-phenyl]-ketazin, 2-Oxy-acetophenon-azin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus o-Oxy-acetophenon und Hydrazinsulfat in Wasser oder aus dem Semicarbazon beim Erhitzen auf 197—225° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 339). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°. — Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-Oxy-acetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210° (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 30). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 197° und geht dabei in das Azin (s. o.) über (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 338).

2-Methoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 86)*. F: 182—183° (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 68; v. AUWERS, *A.* **408**, 246).

Chlormethyl-[2-oxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-2-oxy-acetophenon $C_8H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäurephenylester und $AlCl_3$ bei 120°, neben ω-Chlor-4-oxy-acetophenon (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 43, 214). Aus ω-Chlor-2-methoxy-acetophenon beim Kochen mit $AlCl_3$ in CS_2 (TUTIN, *Soc.* 97, 2504; vgl. v. AUWERS, *B.* 59, 2899). — Nadeln (aus Benzin). F: 73—74° (v. AU.), 74° (F., PF.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Benzin und Petroläther, schwer in Wasser (F., PF.). Mit Wasserdampf flüchtig (F., PF.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumacetat-Lösung (F., PF.) oder beim Verreiben mit wäßrig-alkoholischer Natriumcarbonat-Lösung (v. AU.) Cumaranon-(3). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung in Gegenwart von Luft erhält man Leukooxindirubin $C_6H_4{<}{}^{CO}_{O}{>}C{=}C{<}{}^{C_6H_4}_{CH(OH)}{>}O$ (Syst. No. 2811) (F., PF.; F., *A.* 442, 287).

Chlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-2-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2-Methoxy-acetophenon und Chlor in Eisessig (v. AUWERS, *B.* 59, 2899). Aus Anisol bei der Einw. von ca. 2 Mol Chloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von 1 Mol $AlCl_3$ in der Kälte, neben ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon (TUTIN, *Soc.* 97, 2503; JÖRLANDER, *B.* 50, 417). — Tafeln (aus Alkohol). F: 69° (T.), 68—69° (v. AU.). Sublimiert (T.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (T.). — Gibt bei der Kalischmelze Salicylsäure (T.). Liefert beim Kochen mit $AlCl_3$ in CS_2 ω-Chlor-2-oxy-acetophenon (T.; v. AU.). Liefert mit dem Natriumsalz des 3-Acetyl-cumarins in Alkohol das Lacton der 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-[2-methoxy-benzoyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 2559) (WIDMAN, *B.* 51, 910). — Greift die Epidermis und die Augenschleimhäute an (T.).

Chlormethyl-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-keton, 5.ω-Dichlor-2-oxy-acetophenon $C_8H_6O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-chlor-phenylester] und $AlCl_3$ bei 140—150° (FRIES, HASSELBACH, SCHRÖDER, *A.* 405, 369). Aus diazotiertem ω-Chlor-2-oxy-5-amino-acetophenon durch Ersatz der Diazogruppe durch Chlor (KUNCKELL, *B.* 44, 3655). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 64° (K.), 65° (F., H., SCH.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin und Alkohol (F., H., SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., H., SCH.). — Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (F., H., SCH.). Wird von Alkalien zersetzt (F., H., SCH.).

Chlormethyl-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-keton, 5.ω-Dichlor-2-methoxy-acetophenon $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 86)*. *B.* Aus p-Chlor-anisol und Chloracetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (JÖRLANDER, *B.* 50, 1462). — Blätter (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung 5-Chlor-2-methoxy-benzoesäure.

Chlormethyl-[5-brom-2-oxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-5-brom-2-oxy-acetophenon $C_8H_6O_2ClBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus diazotiertem ω-Chlor-2-oxy-5-amino-acetophenon durch Ersatz der Diazogruppe durch Brom (KUNCKELL, *B.* 44, 3655). — Nach Jodoform riechende gelbliche Nadeln. F: 68°.

Methyl-[2-mercapto-phenyl]-keton, o-Acetyl-thiophenol, 2-Mercapto-acetophenon $C_8H_8OS = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 86)*. *B.* Beim Kochen von Thioflavon mit konz. Natriumäthylat-Lösung (RUHEMANN, *B.* 46, 3393). — Flüchtig mit Wasserdampf (R.).

2.2'-Diacetyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 86)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (RUHEMANN, *B.* 46, 3394).

2. ***3-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-oxy-phenyl]-keton, m-Acetyl-phenol, m-Acetophenol, 3-Oxy-acetophenon, m-Oxy-acetophenon*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 86)*. F: 95—96° (PFEIFFER, *A.* 383, 141). — Löst sich in konz. Schwefelsäure, in Alkalilauge und wäßr. Ammoniaklösung mit gelber Farbe (PFEIFFER, *A.* 383, 104). — $2C_8H_8O_2 + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (PFEIFFER, *A.* 383, 141). Gelbliches oder braunstichiges Pulver. F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin. Zerfließt an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt.

Methyl-[3-methoxy-phenyl]-keton, m-Acetyl-anisol, 3-Methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 86)*. *B.* Aus 3-Oxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (v. AUWERS, *A.* 408, 246). Beim Kochen von 3-Methoxy-benzoylessigsäure-methylester mit verd. Schwefelsäure (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* 150, 540; *Bl.* [4] 11, 68). — Kp_{16-17}: 127—128° (W., S.); Kp_{12}: 125—126° (v. AU.). $D_4^{15,3}$: 1,0993; $n_\alpha^{15,3}$: 1,5369; $n_D^{15,3}$: 1,543; $n_\beta^{15,3}$: 1,5583; $n_\gamma^{15,3}$: 1,5725 (v. AU.).

3-Methoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 87)*. F: 195—197° (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 11, 68).

3. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-keton, p-Acetyl-phenol, p-Acetophenol, 4-Oxy-acetophenon, p-Oxy-acetophenon*** $C_8H_8O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 87)*. *B.* Aus Scutellarein (Syst. No. 2568) beim Kochen mit Kalilauge (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* 31, 469). Durch Erhitzen von Phenylacetat mit $AlCl_3$, neben 2-Oxy-acetophenon (ZAHN; vgl. FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 43, 215 Anm.). Aus 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure bei der Destillation mit Calciumoxyd (v. KRANNICHFELDT, *B.* 47, 157). — F: 108° (PAULY, LOCKEMANN, *B.* 48, 30), 108—109° (v. K.), 110° (PFEIFFER, *A.* 383, 142). Kp_3: 147—148° (PAU., L.). — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd Phenol (v. K.). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure p-Äthyl-phenol (CLEMMENSEN, *B.* 47, 53). Gibt beim Kochen mit 4-Oxy-ω-benzal-acetophenon und Zinkchlorid in Acetanhydrid das Zinkchlorid-Doppelsalz des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-acetoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2428) (DILTHEY, *B.* 52, 1203). — $2C_8H_8O_2 + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (PFEIFFER, *A.* 383, 142). Krystallpulver. Wird bei ca. 150° tiefrot; F: ca. 190°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol. Wird an der Luft allmählich klebrig. Wird durch Wasser zersetzt.

Methyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Acetyl-anisol, 4-Methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 87)*. *B.* Zur Bildung aus Anisol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ vgl. STRAUS, *A.* 374, 139 Anm. Aus 4-Oxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (POPE, *Pr. chem. Soc.* 28, 332). Durch Überleiten eines Gemisches der Dämpfe von Anissäure und Essigsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] 15, 326). Beim Kochen von Anisoylessigsäuremethylester mit verd. Schwefelsäure (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* 150, 540; *Bl.* [4] 11, 69). — F: 38,5° (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 110 Anm.), 38—39° (v. AUWERS, *A.* 408, 247). Kp_{15}: 138—139° (W., S.). $D_4^{41,3}$: 1,0818; $n_\alpha^{41,3}$: 1,5400; $n_D^{41,3}$: 1,547; $n_\beta^{41,3}$: 1,5644; $n_\gamma^{41,3}$: 1,5809 (v. AU.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure p-Äthyl-anisol (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1018). Liefert bei der Einw. von kalter Salpeterschwefelsäure (POPE) oder bei 12-stdg. Aufbewahren mit konz. Salpetersäure (HARDING, *Soc.* 105, 2794) 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon. Erwärmt man mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad, so erhält man Bis-[4-methoxy-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4642) (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1202; HOLLEMAN, *R.* 10, 215); diese Verbindung entsteht auch in geringer Menge, wenn man konz. Salpetersäure nur 15 Minuten lang auf 4-Methoxy-acetophenon einwirken läßt (HA.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (M.). Liefert mit Eisenchlorid in Acetanhydrid auf dem Wasserbad das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2-Methyl-4.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2424) (DILTHEY, *J. pr.* [2] 94, 75; vgl. D., FISCHER, *B.* 56, 1012). Gibt mit Benzalacetophenon und Eisenchlorid in siedendem Acetanhydrid das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diphenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2411) (D., *B.* 52, 1200). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* 384, 110.

Methyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, 4-Methoxy-acetophenonoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nädelchen (aus Benzin). F: 86—87°; leicht löslich (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* 58, 41). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer alkoholischer Lösung α-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin (ROSENMUND, *B.* 43, 311).

4-Methoxy-acetophenonoxim-O-essigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des 4-Methoxy-acetophenonoxims mit chloressigsaurem Kalium in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (COHN, *P. C. H.* 55, 737). — F: 100—102°. Leicht löslich in heißem Benzol. — Das Natriumsalz schmeckt erst schwach bitter, dann stark süß.

4-Methoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 88)*. F: 195—196° (WEERMAN, *R.* 37, 5), 197° (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 11, 69), 198° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* 43, 1865).

Chlormethyl-[4-oxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-oxy-acetophenon $C_8H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 88)*. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäurephenylester mit $AlCl_3$ auf 120°, neben ω-Chlor-2-oxy-acetophenon (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 43, 215).

Chlormethyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 88)*. *B.* (Aus 15 g Anisol ... (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* 30, 1715); TUTIN, *Soc.* 97, 2503). Aus Anisoylchlorid und Diazomethan in Äther (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* 107, 1493). — F: 104—105° (CL., N.), 102° (BARGELLINI, FORLI-FORTI, *G.* 41 I, 750; T.). Kp_{16-18}: 179—181° (CL., N.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin, 2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin, Bis-[4-methoxy-phenacyl]-amin und andere Produkte (T.). Kondensiert sich mit Anisaldehyd in alkoh. Natriumäthylat-Lösung in der Kälte zu α-[4-Methoxy-phenyl]-β-anisoyl-äthylenoxyd (BODFORSS, *B.* 51, 198). Liefert bei der Einw. von 2 Mol Phenylhydrazin in Alkohol α-[p-Methoxy-benzolazo]-styrol (Syst. No. 2112) (BUSCH, Priv.-Mitt.; vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* 47, 3279; BO., *B.* 52, 1773). Greift die Epidermis und die Schleimhäute an (BA., F.-F.).

Chlormethyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf eine Lösung von je 1 Tl. Phenetol und Chloracetylchlorid in CS_2 (JOHANNSSEN, Diss. [Rostock 1898], S. 19). — Rötliche Blättchen (aus Alkohol). F: 107° (unscharf) (J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (J.). — Liefert mit PCl_5 auf dem Wasserbad α.β-Dichlor-4-äthoxy-styrol (KUNCKELL, *C.* 1913 I, 1769).

Bis-[4-chloracetyl-phenyl]-äther $C_{16}H_{12}O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Diphenyläther und Chloracetylchlorid in CS_2 (KUNCKELL, *C.* 1913 I, 1768). — Grünliche Kügelchen (aus Alkohol). F: 111°.

Chlormethyl-[4-chloracetoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-chloracetoxy-acetophenon $C_{10}H_8O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 89)*. F: 111° (JOHANNSSEN, Diss. [Rostock 1898], S. 10). Löslich in Alkohol und Äther.

4-Chloracetyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_9O_4Cl = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 89)*. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure (JOHANNSSEN, Diss. [Rostock 1898], S. 26).

Brommethyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, ω-Brom-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$ *(S. 89)*. *B.* Man leitet Bromdampf in eine Lösung von 4-Methoxy-acetophenon in Eisessig (BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* 35, 311).

Methyl-[3-jod-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Jod-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_2I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus o-Jod-anisol und Acetylchlorid in CS_2 unter Kühlung (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* 389, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

Methyl-[3-jodoso-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Jodoso-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(IO)\cdot CO\cdot CH_3$. Salzsaures Salz, 6-Methoxy-3-acetyl-phenyl-jodidchlorid $C_9H_9O_2Cl_2I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(ICl_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Jod-4-methoxy-acetophenon und Chlor in Chloroform + Ligroin unter Kühlung (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* 389, 293). Citronengelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 128°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Äther, Ligroin und Eisessig. Zersetzt sich beim Aufbewahren in einem geschlossenen Gefäß, beständig an der Luft. Liefert bei der Einw. von Alkalien 3-Jod-4-methoxy-acetophenon und 3-Jod-anissäure.

Phenyl-[6-methoxy-3-acetyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{15}H_{15}O_3I = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Man behandelt 6-Methoxy-3-acetyl-phenyljodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl in Wasser und setzt das erhaltene Jodoniumchlorid in wäßr. Lösung mit Ag_2O um (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* 389, 295). — Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch, beim Eindunsten findet Zersetzung statt. — $C_{15}H_{14}O_2I\cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{15}H_{14}O_2I\cdot Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{15}H_{14}O_2I\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}O_2I\cdot I_3$. Granatrote Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. — $(C_{15}H_{14}O_2I)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 151°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Zersetzt sich in wäßr. Lösung. — $2C_{15}H_{14}O_2I\cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbenes Pulver. F: 161°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

Methyl-[3-jod-4-äthoxy-phenyl]-keton, 3-Jod-4-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2I = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus o-Jod-phenetol und Acetylchlorid in CS_2 unter Kühlung (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* 389, 298). — Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). F: 81°.

Methyl-[3-jodoso-4-äthoxy-phenyl]-keton, 3-Jodoso-4-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3I = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(IO)\cdot CO\cdot CH_3$. Salzsaures Salz, 6-Äthoxy-3-acetyl-phenyl-jodidchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl_2I = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(ICl_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Jod-4-äthoxy-acetophenon und Chlor in Chloroform unter Kühlung (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* 389, 299). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 103°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, Ligroin und Eisessig. — Liefert bei der Einw. von Alkalien 3-Jod-4-äthoxy-acetophenon und 3-Jod-4-äthoxy-benzoesäure.

Phenyl-[6-äthoxy-3-acetyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{16}H_{17}O_3I = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Man behandelt 6-Äthoxy-3-acetyl-phenyljodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl in Wasser und setzt das erhaltene Jodoniumchlorid in wäßr. Lösung mit Ag_2O um (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* 389, 299). — Beim Eindunsten der wäßr. Lösung findet Zersetzung statt. — $C_{16}H_{16}O_2I\cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{16}H_{16}O_2I\cdot Br$. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. — $C_{16}H_{16}O_2I\cdot I$. Hellgelbe Flocken. F: 164°. Schwer löslich in Alkohol und Toluol, unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{16}O_2I\cdot I_3$. Stahlblaue Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 125°. — $(C_{16}H_{16}O_2I)_2Cr_2O_7$. Dunkelorangefarbene Flocken. F: 157° (unter Ver-

puffung). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich in feuchtem Zustand. — $2C_{16}H_{16}O_2I\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei ca. 172°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chlormethyl-[3-jod-4-methoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-3-jod-4-methoxy-acetophenon $C_9H_8O_2ClI = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Jod-4-methoxy-acetophenon und Chlor in Chloroform ohne Kühlung (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3-Jod-anissäure.

Chlormethyl-[3-jodoso-4-methoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-3-jodoso-4-methoxy-acetophenon $C_9H_8O_3ClI = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(IO)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Salzsaures Salz, 6-Methoxy-3-chloracetyl-phenyljodidchlorid $C_9H_8O_2Cl_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(ICl_2)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-3-jod-4-methoxy-acetophenon und Chlor in Chloroform unter Kühlung (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 297). Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther, Ligroin und Eisessig. Liefert mit Natriumthiosulfat und Kaliumjodid in essigsaurer Lösung in der Kälte ω-Chlor-3-jod-4-methoxy-acetophenon, in der Wärme 3-Jod-4-methoxy-acetophenon.

Methyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-oxy-acetophenon $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ *(S. 89)*. *B.* Aus 4-Oxy-acetophenon und Salpeterschwefelsäure in der Kälte (POPE, *Pr. chem. Soc.* **28**, 332). Aus 4-Brom-3-nitro-acetophenon beim Schmelzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid bei 200° (BORSCHE, *B.* **50**, 1354). — F: 130° (B.), 135° (P.).

Methyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 89)*. *B.* Aus 4-Methoxy-acetophenon bei Einw. von konz. Salpetersäure (HARDING, *Soc.* **105**, 2794) oder von Salpeterschwefelsäure in der Kälte (POPE, *Pr. chem. Soc.* **28**, 332).

4. ***1¹-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-phenyl-keton, ω-Oxy-acetophenon, Benzoylcarbinol, Phenacylalkohol*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 90)*. *B.* Aus Phenylglyoxal bei der Einw. von gärender Hefe (DAKIN, *J. biol. Chem.* **18**, 91). Aus Diazoacetophenon (S. 362) beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von kalter verdünnter Schwefelsäure (WOLFF, *A.* **325**, 143; **394**, 42). Bei der Hydrolyse des Diäthylacetals des Mandelsäurealdehyds (EVANS, PARKINSON, *Am. Soc.* **35**, 1773). — Sublimiert unter 1 mm Druck bei 56° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 777). Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in verd. Alkohol: BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* **35**, 312. — Verhalten gegenüber FEHLINGscher Lösung und anderen Zucker-Reagenzien: MILIUS, SCHOORL, *R.* **36**, 360; *C.* **1916 II**, 896.

Palmitinsäurephenacylester $C_{24}H_{38}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenacylbromid und Natriumpalmitat in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 79, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 52,5°.

Stearinsäurephenacylester $C_{26}H_{42}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 64° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 79, 83).

Bernsteinsäurediphenacylester $C_{20}H_{18}O_6 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 79, 83).

Glutarsäurediphenacylester $C_{21}H_{20}O_6 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2]_2CH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104,5° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 79, 83).

Brenzweinsäurediphenacylester $C_{21}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101,5° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 79, 83).

Fumarsäurediphenacylester $C_{20}H_{16}O_6 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH=]_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197,5° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80, 83).

Maleinsäurediphenacylester $C_{20}H_{16}O_6 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH=]_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80, 83).

Itaconsäurediphenacylester $C_{21}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79,5° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80, 83).

Citraconsäurediphenacylester $C_{21}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108,5° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80, 83).

Aconitsäuretriphenacylester $C_{30}H_{24}O_9 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80, 83).

ω-[Carbomethoxy-oxy]-acetophenon, Kohlensäure-methylester-phenacylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxyglykolsäurechlorid, Benzol

und Aluminiumchlorid (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* 47, 776). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 48—49°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, warmem Äther und warmem Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser. — Beim Verseifen mit Natronlauge in Aceton entsteht Benzoylcarbinol.

Milchsäurephenacylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenacylbromid und Natriumlactat in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* 41, 79, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96°.

Äpfelsäurediphenacylester $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106° (RATHER, REID, *Am. Soc.* 41, 79, 83).

d-Weinsäurediphenacylester $C_{20}H_{18}O_8 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130° (RATHER, REID, *Am. Soc.* 41, 79, 83).

Citronensäuretriphenacylester $C_{30}H_{26}O_{10} = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104° (RATHER, REID, *Am. Soc.* 41, 80, 83).

d-Zuckersäurediphenacylester $C_{22}H_{22}O_{10} = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)-]_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120° (RATHER, REID, *Am. Soc.* 41, 79, 83).

Oxymethyl-phenyl-ketoxim, ω-Oxy-acetophenon-oxim $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 92)*. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol α-Phenäthylamin und β-Oxy-α-phenyl-äthylamin (GABRIEL, COLMAN, *B.* 47, 1867; vgl. KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 90, 136); bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Aluminiumsulfat-Lösung oder in Wasser unter Einleiten von CO_2 entsteht vorwiegend β-Oxy-α-phenyläthylamin (K., SCH., *J. pr.* [2] 90, 138).

[Isoeugenoxymethyl]-phenyl-ketoxim, ω-Isoeugenoxy-acetophenon-oxim $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$ *(S. 92)*.

S. 92, Z. 1 v. u. statt „F: 11—142°" lies „F: 141—142°".

Oxymethyl-[4-chlor-phenyl]-keton, 4-Chlor-ω-oxy-acetophenon, 4-Chlor-benzoylcarbinol, p-Chlor-phenacylalkohol $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus ε-Chlor-α.ε-bis-[4-chlor-phenyl]-α.γ-pentadien bei der Oxydation mit Ozon (durch sekundäre Umwandlung aus [p-Chlor-phenyl]-chloracetaldehyd entstanden) (STRAUS, *A.* 393, 330). Aus dem Acetat (s. u.) beim Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat (ST.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°. Beginnt bei 110° zu sublimieren.

Acetoxymethyl-[4-chlor-phenyl]-keton, 4-Chlor-ω-acetoxy-acetophenon $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-ω-brom-acetophenon und Natriumacetat in siedendem Eisessig (STRAUS, *A.* 393, 331). — Blätter (aus Ligroin). F: 65,5—66,5°. Kp_{20}: 174—175°. — Liefert beim Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat 4-Chlor-benzoylcarbinol.

Oxymethyl-[3-nitro-phenyl]-keton, 3-Nitro-ω-oxy-acetophenon, 3-Nitrobenzoylcarbinol, m-Nitro-phenacylalkohol $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 93)*. Gibt mit wäßr. Kupferacetat-Lösung in der Kälte 3-Nitro-benzoylformaldehyd, in der Siedehitze m-Nitro-mandelsäure (EVANS, WITZEMANN, *Am. Soc.* 33, 1773).

Methyl-äthyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S(CH_3)(C_2H_5)OH$.

a) **Rechtsdrehende Form** *(S. 93)*. **Pikrat** $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. F: 128—129°; $[\alpha]_D^{20}$: +12,2° (in Aceton; c = 1,8); Rotationsdispersion: TAYLOR, *Soc.* 101, 1126. — **Styphnat** $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot OH$. Gelbe Prismen (aus wasserhaltigem Aceton). F: 119—120°; $[\alpha]_D^{20}$: +9,1° (in Aceton; c = 0,9). Rotationsdispersion: T. — **α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat** $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot O_2S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln. F: 180—181°; $[\alpha]_D^{20}$: +59,2° (in Wasser; c = 0,9), +67,2° (in Alkohol; c = 0,8); Rotationsdispersion: TAYLOR, *Soc.* 101, 1124.

b) **Linksdrehende Form** *(S. 93)*. **Pikrat** $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. F: 128—129°; $[\alpha]_D^{20}$: —12,6° (in Aceton; c = 2,7); Rotationsdispersion: T., *Soc.* 101, 1126. — **Styphnat** $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot OH$. Gelbe Prismen (aus wasserhaltigem Aceton). F: 119—120°; $[\alpha]_D^{20}$: —10,0° (in Aceton; c = 1,1); Rotationsdispersion: T. — **α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat** $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot O_2S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln. F: 196°; $[\alpha]_D^{20}$: +46,9° (in Wasser; c = 1,2), +56,9° (in Alkohol; c = 0,4); Rotationsdispersion: T., *Soc.* 101, 1125.

ω-[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-acetophenon, [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-phenacyl-sulfid $C_{14}H_{10}O_3NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und Acetophenon bei 100° (ZINCKE, *A.* 416, 103). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 155°. Schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder CrO_3 in heißem Eisessig [4-Chlor-

2-nitro-phenyl]-phenacyl-sulfoxyd, mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig erhält man 6-Chlor-3-phenyl-benzo-parathiazin (s. nebenstehende Formel). Wird durch warme verdünnte Alkalilauge oder alkoh. Alkalilauge zersetzt.

Cl·C_6H_3<S—CH_2, N=C·C_6H_5>

[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-phenacyl-sulfoxyd $C_{14}H_{10}O_4NClS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-phenacyl-sulfid bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder CrO_3 in heißem Eisessig (ZINCKE, *A.* 416, 106). — Hellgelbe Nadeln. F: 144°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in Eisessig das Ausgangsmaterial. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig erhält man 6-Chlor-3-phenyl-benzo-parathiazin. Einw. von Bromwasserstoff + Eisessig in der Hitze: Z.

ω-Phenylsulfon-acetophenon $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 295) oder ω-Chlor-ω-phenylsulfon-acetophenon (S. 363) (T., MÜLLER, *Ar.* 252, 45) und benzolsulfinsaurem Natrium in siedendem Alkohol. — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Natronlauge. — Liefert mit 1 Mol Brom in Essigsäure ω-Brom-ω-phenylsulfon-acetophenon (S. 363), mit 2 Mol Brom ω.ω-Dibrom-ω-phenylsulfon-acetophenon (Syst. No. 1289); bei der Einw. von Chlor entsteht auch bei Anwendung von 1 Mol Chlor nur ω.ω-Dichlor-ω-phenylsulfon-acetophenon (Syst. No. 1289) (T., M., *Ar.* 252, 44). Reagiert nicht mit Methyl- oder Phenylmagnesiumbromid (T., B., *J. pr.* [2] 87, 308). — Liefert ein bei 170° schmelzendes Phenylhydrazon (T., B., *J. pr.* [2] 87, 296).

ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenon $C_{14}H_{11}O_3ClS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon und dem Natriumsalz der 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) in siedendem Alkohol (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5° (T., B.). Schwer löslich in warmer Natronlauge (T., B.). — Liefert mit Chlorkalk in Eisessig je nach den Mengenverhältnissen ω-Chlor-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon (S. 363) oder ω.ω-Dichlor-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon (Syst. No. 1289), mit Brom in Essigsäure ω-Brom-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon (S. 363) bezw. ω.ω-Dibrom-ω-[4-chlor-phenylsulfon]-acetophenon (Syst. No. 1289) (T., MÜLLER, *Ar.* 252, 49).

ω-[2-Nitro-4-methyl-phenylmercapto]-acetophenon, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-phenacyl-sulfid $C_{15}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und Acetophenon in siedendem Chloroform (ZINCKE, *A.* 406, 126). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 128°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Benzin.

ω-p-Tolylsulfon-acetophenon $C_{15}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon und p-toluolsulfinsaurem Natrium in siedendem Alkohol (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Ziemlich löslich in kalter Natronlauge. — Liefert mit der ca. 1 Mol Chlor entsprechenden Menge Chlorkalk in Essigsäure ω-Chlor-ω-p-tolylsulfon-acetophenon (S. 363), mit 1 Mol Brom in Essigsäure ω-Brom-ω-p-tolylsulfon-acetophenon (S. 363) (T., MÜLLER, *Ar.* 252, 48).

ω-α-Naphthylsulfon-acetophenon $C_{18}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon und α-naphthalinsulfinsaurem Natrium in siedendem Alkohol (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 298). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Ziemlich schwer löslich in warmer Natronlauge. — Liefert ein bei 191—192° schmelzendes Phenylhydrazon.

ω-[2-Methoxy-phenylsulfon]-acetophenon $C_{15}H_{14}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon und dem Natriumsalz der 1-Methoxy-benzol-sulfinsäure-(2) in siedendem Alkohol (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 299). — Prismen (aus Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in Natronlauge. — Liefert ein bei 167,5° schmelzendes Phenylhydrazon.

1.3-Bis-phenacylmercapto-benzol, m-Phenylen-bis-phenacylsulfid, Dithioresorcindiphenacyläther $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dithioresorcin und Phenacylbromid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, *G.* 43 II, 648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Chloroform und CCl_4, mäßig löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit 2 Mol Wasserstoffperoxyd in Essigsäure m-Phenylen-bis-phenacylsulfoxyd, mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Essigsäure oder besser mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung in Chloroform m-Phenylen-bis-phenacylsulfon. Wird von siedender konzentrierter Kalilauge nur wenig angegriffen. Liefert bei der Einw. von 2 Mol Brom in Chloroform bei 0° 4.6-Dibrom-dithioresorcindiphenacyläther. Mit 90%iger Salpetersäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur 5-Nitro-dithioresorcindiphenacyläther. — Gibt ein bei 167—168° schmelzendes Bis-[4-brom-phenylhydrazon].

4.6-Dibrom-1.3-bis-phenacylmercapto-benzol, 4.6-Dibrom-m-phenylen-bis-phenacylsulfid, 4.6-Dibrom-dithioresorcindiphenacyläther $C_{22}H_{16}O_2Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dithioresorcindiphenacyläther und 2 Mol Brom in Chloroform bei 0° (FINZI, *G.* 43 II, 645, 651). — Schuppen (aus Essigester). F: 132°. Löslich in siedender Essigsäure, siedendem Benzol und kaltem Aceton, unlöslich in Alkohol und Ligroin.

5-Nitro-1.3-bis-phenacylmercapto-benzol, 5-Nitro-m-phenylen-bis-phenacylsulfid, 5-Nitro-dithioresorcindiphenacyläther $C_{22}H_{17}O_4NS_2 = O_2N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dithioresorcindiphenacyläther und $90^0/_0$iger Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (FINZI, *G.* 43 II, 651). — Gelbe prismatische Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 166—167°. Schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Petroläther.

1.3-Bis-phenacylsulfoxyd-benzol, m-Phenylen-bis-phenacylsulfoxyd $C_{22}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(SO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dithioresorcindiphenacyläther mit 2 Mol Wasserstoffperoxyd in Essigsäure (FINZI, *G.* 43 II, 652). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 149°. Löslich in Chloroform und warmem Essigester. — Liefert mit Bromwasserstoff in Chloroform ein unbeständiges Tetrabromid, das in 4.6-Dibrom-dithioresorcindiphenacyläther übergeht.

1.3-Bis-phenacylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-phenacylsulfon $C_{22}H_{18}O_6S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dithioresorcindiphenacyläther mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Essigsäure oder besser mit $KMnO_4$-Lösung in Chloroform (FINZI, *G.* 43 II, 653). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — Einw. von Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung: F.

1.4-Bis-phenacylmercapto-benzol, p-Phenylen-bis-phenacylsulfid, Dithiohydrochinondiphenacyläther $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dithiohydrochinon und Phenacylbromid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (FINZI, *G.* 46 II, 196). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol und siedender Essigsäure, unlöslich in Äther und Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Phenylen-bis-phenacylsulfon. Liefert mit 1 Tl. Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur 2.5-Dibrom-dithiohydrochinondiphenacyläther, beim Kühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch ein unbeständiges Tetrabromid, das in 2.5-Dibrom-dithiohydrochinondiphenacyläther übergeht. Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein Tetrabromderivat vom Schmelzpunkt 201° (s. bei 2.5-Dibrom-dithiohydrochinondiphenacyläther).

2.5-Dibrom-1.4-bis-phenacylmercapto-benzol, 2.5-Dibrom-p-phenylen-bis-phenacyl-sulfid, 2.5-Dibrom-dithiohydrochinondiphenacyläther $C_{22}H_{16}O_2S_2Br_2 = C_6H_2Br_2(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus gleichen Teilen Dithiohydrochinondiphenacyläther und Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (FINZI, *G.* 46 II, 198). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Erweicht bei 110°; F: 112°. — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur ein Dibromderivat (2.5-Dibrom-dithiohydrochinon-bis-[4-brom-phenacyläther]?) [gelbe Prismen; F: 201° (Zers.); sehr wenig löslich; wird von Silberoxyd oder konz. Kalilauge in der Wärme nicht angegriffen].

ω-[4-Äthoxy-phenylsulfon]-acetophenon $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon und p-phenetolsulfinsaurem Natrium in siedendem Alkohol (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 299). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Ziemlich schwer löslich in warmer Natronlauge.

1.4-Bis-phenacylsulfon-benzol, p-Phenylen-bis-phenacylsulfon $C_{22}H_{18}O_6S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dithiohydrochinondiphenacyläther durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (FINZI, *G.* 46 II, 197). — Blättchen (aus Eisessig). F: 195°.

Diphenacylsulfid $C_{16}H_{14}O_2S = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2S$ *(S. 94)*. *B.* Zur Bildung aus ω-Brom-acetophenon nach TAFEL, MAURITZ (*B.* 23, 3474) vgl. FROMM, FLASCHEN, *A.* 394, 310. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure Diphenacylsulfoxyd, mit schwach saurer $KMnO_4$-Lösung Diphenacylsulfon (F., F.). Gibt bei längerer Einw. von Brom in eiskaltem Chloroform Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfid (S. 363) (FR., SCHÖMER, *A.* 399, 354). Bei der Einw. von Jod in eiskaltem Chloroform erhält man Diphenacylsulfiddijodid (FR., SCH.). Diphenacylsulfid reagiert nicht mit GRIGNARDschem Reagens (FR., SCH.). — Liefert ein bei 126° schmelzendes Monophenylhydrazon und ein bei 146—147° schmelzendes Bis-phenylhydrazon (F., F.).

Diphenacylsulfoxyd $C_{16}H_{14}O_3S = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2SO$. *B.* Aus Diphenacylsulfid bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure (FROMM, FLASCHEN, *A.* 394, 311). — Blättchen. F: 98°. — Färbt sich an der Luft bräunlich (F., F.). Wird durch siedenden Alkohol und kalte Alkalilauge zersetzt (FR., SCHÖMER, *A.* 399, 355). — Liefert ein bei 186°

schmelzendes Phenylhydrazon (FR., SCH.). — **Diphenacylsulfiddijodid** $C_{16}H_{14}O_2I_2S$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2SI_2$. *B.* Aus Diphenacylsulfid und Jod in eiskaltem Chloroform (FR., SCH., *A.* **399**, 354). — Rote Nadeln. F: 121°. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft in eine farblose Verbindung um.

Diphenacylsulfon $C_{16}H_{14}O_4S$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Aus Diphenacylsulfid in Benzol und Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung unter Kühlung (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 312). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure. — Läßt man Bromwasser auf Diphenacylsulfon im Tageslicht einwirken, so erhält man nach einer Woche Bis-[α-brom-phenacyl]-sulfon (S. 363), nach 3 Monaten Bis-dibrom-methyl-sulfon(?) (Ergw. Bd. II, S. 38) (FR., SCHÖMER, *A.* **399**, 358). Diphenacylsulfon liefert bei der Einw. von Methyljodid in siedender Natriumäthylat-Lösung Bis-[α-benzoyl-äthyl]-sulfon (F., F.). Gibt mit Benzylmercaptan in Eisessig + Chlorwasserstoff Bis-[β.β-dibenzyl-mercapto-β-phenyl-äthyl]-sulfon (F., F.). Liefert mit 1 Mol Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das Anhydrid eines Monophenylhydrazons (F: 187°), in siedendem Eisessig ein Monophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 193°, mit 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig ein Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 148°, in wäßrig-alkoholischer Natronlauge ein Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 160°, in Alkohol ein Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 170° und das Monophenylhydrazon-anhydrid vom Schmelzpunkt 187° (F., F.).

ω-Phenylsulfon-acetophenonoxim $C_{14}H_{13}O_3NS$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 295).

ω-[4-Chlor-phenylsulfon]-acetophenonoxim $C_{14}H_{12}O_3NClS$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 297).

ω-α-Naphthylsulfon-acetophenonoxim $C_{18}H_{15}O_3NS$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 173° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 298).

Dioxim des m-Phenylen-bis-phenacylsulfids $C_{22}H_{20}O_2N_2S_2$ = $C_6H_4[S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). F: 116° (FINZI, *G.* **43** II, 649).

Dioxim des m-Phenylen-bis-phenacylsulfons $C_{22}H_{20}O_6N_2S_2$ = $C_6H_4[SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 203°; unlöslich in Chloroform und Äther (FINZI, *G.* **43** II, 654). — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht m-Phenylen-bis-phenacylsulfon.

Dioxim des p-Phenylen-bis-phenacylsulfids $C_{22}H_{20}O_2N_2S_2$ = $C_6H_4[S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (FINZI, *G.* **46** II, 196).

ω-[4-Äthoxy-phenylsulfon]-acetophenonoxim $C_{16}H_{17}O_4NS$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 300).

Dioxim des Diphenacylsulfoxyds $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ = $[C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2]_2SO$. F: 206° (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 356).

Diphenacylsulfonmonoxim $C_{16}H_{15}O_4NS$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen entsprechend den Formeln

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$$

(FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 322; FR., SCHÖMER, *A.* **399**, 363).

a) **Diphenacylsulfonmonoxim vom Schmelzpunkt 144°, „syn-Diphenacylsulfonmonoxim"** $C_{16}H_{15}O_4NS$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen Diphenacylsulfon, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat oder Natriumacetat in wäßr. Lösung (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 322). — Nadeln. F: 144°. — Liefert bei der Acetylierung Diphenacylsulfonmonoximacetat (s. u.). Gibt bei der Einw. von überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid und Soda das Anhydrid des „amphi-Diphenacylsulfondioxims" (S. 543), beim Kochen mit Hydroxylamin und Calciumcarbonat das Diphenacylsulfondioxim vom Schmelzpunkt 204° (S. 543).

b) **Diphenacylsulfonmonoxim vom Schmelzpunkt 173°, „anti-Diphenacylsulfonmonoxim"** $C_{16}H_{15}O_4NS$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen Diphenacylsulfon, Hydroxylaminhydrochlorid und Calciumcarbonat in Alkohol (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 322). — Nadeln mit 1 $C_2H_5\cdot OH$. F: 173°. — Liefert bei der Acetylierung Diphenacylsulfonmonoximacetat (s. u.). Gibt bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat in Alkohol das Anhydrid des „amphi-Diphenacylsulfondioxims" (S. 543).

O-Acetyl-diphenacylsulfonmonoxim, Diphenacylsulfonmonoximacetat $C_{18}H_{17}O_5NS$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden Diphenacylsulfonmonoximen bei der Acetylierung (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 322). Aus dem

Anhydrid des „amphi-Diphenacylsulfondioxims" (s. u.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (F., F., *A.* **394**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Diphenacylsulfondioxim $C_{16}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen entsprechend den Formeln

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \overset{\|}{N}\cdot OH \qquad\qquad HO\cdot\overset{\|}{N} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot\overset{\|}{N} \qquad\qquad \overset{\|}{N}\cdot OH \end{matrix}$$

und einer anhydrischen Form (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 320; FR., SCHÖMER, *A.* **399**, 363).

a) Diphenacylsulfondioxim vom Schmelzpunkt 204°, „syn-Diphenacylsulfondioxim" $C_{16}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenacylsulfon, überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid und einem Tropfen Salzsäure in siedendem Alkohol (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 320). Aus Diphenacylsulfonmonoxim vom Schmelzpunkt 144° beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Calciumcarbonat in Lösung (F., F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (F., F.). Löslich in Benzol und Eisessig (F., F.). Unverändert löslich in Alkalilauge (F., F.). — Geht bei mehrtägigem Aufbewahren mit Phosphorpentachlorid in Äther in eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl_3S$ (s. u.) über (FR., SCHÖMER, *A.* **399**, 365). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Diphenacylsulfondioximmonoacetat (s. u.) (F., F.). Gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge Diphenacylsulfondioximdibenzoat (Syst. No. 929) (FR., SCH., *A.* **399**, 360).

b) Diphenacylsulfondioxim vom Schmelzpunkt 209°, „anti-Diphenacylsulfondioxim" $C_{16}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenacylsulfon beim Erhitzen mit etwas mehr als 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 1 Mol Calciumcarbonat in Alkohol unter Durchleiten von CO_2 (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 321; FR., SCHÖMER, *A.* **399**, 361). — Nadeln mit $2C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei 209° (FR., SCH.). Unverändert löslich in Alkalilauge (F., F.). — Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 in Äther Sulfondiessigsäuredianilid, bei mehrtägigem Aufbewahren mit PCl_5 in Äther eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl_3S$ (F: 174°), die auch aus dem Dioxim vom Schmelzpunkt 204° bei gleicher Behandlung entsteht. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man Diphenacylsulfondioximdiacetat (s. u.), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge Diphenacylsulfondioximdibenzoat (Syst. No. 929) (FR., SCH.).

c) Anhydrid des „amphi-Diphenacylsulfondioxims" $C_{16}H_{14}O_3N_2S =$

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH:SO\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \overset{\|}{N}\text{——}\dot{O} \qquad\quad \overset{\|}{N}\cdot OH \end{matrix}\ (?)$$

B. Aus Diphenacylsulfon, 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 2 Mol oder mehr Soda oder Natriumacetat in siedendem Alkohol (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 320). Aus Diphenacylsulfonmonoxim vom Schmelzpunkt 144° bei der Einw. von überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid und Soda oder aus Diphenacylsulfonmonoxim vom Schmelzpunkt 173° bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Soda oder Calciumcarbonat (F., F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Unverändert löslich in Alkalilauge. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Diphenacylsulfonmonoximacetat (S. 542) über.

O-Acetyl-diphenacylsulfondioxim, Diphenacylsulfondioximmonoacetat $C_{18}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenacylsulfondioxim vom Schmelzpunkt 204° beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in Benzol.

O.O-Diacetyl-diphenacylsulfondioxim, Diphenacylsulfondioximdiacetat $C_{20}H_{20}O_6N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenacylsulfondioxim vom Schmelzpunkt 209° beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 361). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

ω-Phenylsulfon-acetophenonsemicarbazon $C_{15}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 194,5° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 296).

ω-p-Tolylsulfon-acetophenonsemicarbazon $C_{16}H_{17}O_3N_3S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 208,5° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 297).

Bis-[β.β-dibenzylmercapto-β-phenyl-äthyl]-sulfon $C_{44}H_{42}O_2S_5 = [C_6H_5\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus Diphenacylsulfon und überschüssigem Benzylmercaptan in Eisessig-Chlorwasserstoff (FROMM, FLASCHEN, *A.* **394**, 312). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°.

5. ***2-Oxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 2-Oxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$.

2-Methoxy-phenylacetaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-allyl-benzol bei der Einw. von schwachem Ozon in Essigester und Reduktion des Ozonids mit Zinkstaub und Eisessig (CLAISEN, *A.* **418**, 83). Durch Kochen der beiden 2-Methoxy-styrylcarbamidsäuremethylester (S. 544) mit verd. Schwefelsäure unter Einleiten von

Wasserdampf (WEERMAN, *R.* 37, 7, 12). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 115° bis 117° (W.). Flüchtig mit Wasserdampf (W.). — Polymerisiert sich allmählich (W.).

2-Methoxy-styrylcarbamidsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus Methyläthercumarsäureamid durch Einw. von Natriumhypochlorit in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (WEERMAN, *R.* 37, 7). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Gibt mit verd. Schwefelsäure bei der Wasserdampfdestillation 2-Methoxy-phenylacetaldehyd.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus Methyläthercumarinsäureamid durch Einw. von Natriumhypochlorit in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (WEERMAN, *R.* 37, 11). — Stäbchen. F: 39—40°. Siedet im Hochvakuum bei 124—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Wasserdampfdestillation mit verd. Schwefelsäure 2-Methoxy-phenylacetaldehyd.

2-Methoxy-phenylacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methoxy-phenylacetaldehyd und Hydroxylamin in alkal. Lösung (WEERMAN, *R.* 37, 8). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich löslich in heißem Wasser.

2-Methoxy-phenylacetaldehydsemicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-phenylacetaldehyd und Semicarbazid in alkal. Lösung (WEERMAN, *R.* 37, 9, 12). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Ziemlich löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

6. ***4-Oxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 4-Oxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$.

4-Methoxy-phenylacetaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 95)*. *B.* Zur Bildung aus p-Methoxy-styrol vgl. MANNICH, JACOBSOHN, *B.* 43, 195. Durch Reduktion des aus 4-Methoxy-1-allyl-benzol und ca. 6%igem Ozon in Essigester entstehenden Ozonids in Äther mit Zinkstaub und Essigsäure (HARRIES, ADAM, *B.* 49, 1032). Aus 4-Methoxy-1-allyl-benzol bei der Oxydation mit Ozon in Wasser + Benzol (M., J.). Aus 4-Methoxy-styrylcarbamidsäuremethylester (s. u.) durch Einw. von verd. Schwefelsäure (WEERMAN, *R.* 37, 3). Aus dem Natriumsalz der β-[4-Methoxy-phenyl]-glycidsäure bei der Einw. von Säuren (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1740); das Oxim des 4-Methoxy-phenylacetaldehyds erhält man, wenn man das Natriumsalz der β-[4-Methoxy-phenyl]-glycidsäure mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser erwärmt (R., D.). — Heliotropartig riechendes Öl. $Kp_{1,4-1,5}$: 78—79°; Kp_9: 117,5—118° (H., A.). D_4^{20}: 1,096 (H., A.). n_α: 1,5307; n_D^{20}: 1,5359; n_β: 1,5490; n_γ: 1,5606 (H., A.). Schwer löslich in Wasser (H., A.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (W.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme (H., A.). Liefert ein bei 95° schmelzendes Phenylhydrazon (H., A.).

4-Methoxy-styrylcarbamidsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäureamid durch Einw. von Natriumhypochlorit in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (WEERMAN, *R.* 37, 3). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 134—135°. Löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Wasserdampfdestillation mit wenig verd. Schwefelsäure 4-Methoxy-phenylacetaldehyd.

4-Methoxy-phenylacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 95)*. Verhalten bei der Belichtung mit der Quarz-Quecksilberlampe: BAUDISCH, MAYER, *B.* 45, 1775.

4-Methoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 95)*. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 173—174° (WEERMAN, *R.* 37, 4), 175—176° (HARRIES, ADAM, *B.* 49, 1033). Schwer löslich in Äther (H., A.).

7. ***1¹-Oxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, Phenylglykolaldehyd, Mandelsäurealdehyd*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHO$.

Diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Phenylglyoxaldiäthylacetal mit Natrium und Alkohol bei 0° (EVANS, PARKINSON, *Am. Soc.* 35, 1772). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{21}: 105—110° (unter teilweiser Zersetzung). — Gibt bei der Hydrolyse Benzoylcarbinol.

8. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-o-toluylaldehyd, β-m-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$ *(S. 97)*. *B.* Zur Bildung aus m-Kresol und Chloroform vgl. ANSELMINO, *B.* 50, 395. — F: 32° (A.). — Liefert ein bei 172° schmelzendes Phenylhydrazon (A.).

6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 6-Oxy-o-toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 97)*. F: 212—214° (Zers.) (ANSELMINO, *B.* 50, 395).

9. ***2-Oxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd, 2-Oxy-m-toluylaldehyd, o-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CHO *(S. 98)*. Liefert bei der Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und nachfolgenden Oxydation einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 216).

2-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 2-Methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2$ = CH_3·O·$C_6H_3(CH_3)$·CHO. *B.* Aus 2-Oxy-m-toluylaldehyd und Dimethylsulfat in Natriummethylat-Lösung (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 777). — Zähes Öl. Kp_6: ca. 120°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung 5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzaldehyd und geringe Mengen 5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzoesäure. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2-Methoxy-3-methyl-benzaldoxim, 2-Methoxy-m-toluylaldoxim $C_9H_{11}O_2N$ = CH_3·O·$C_6H_3(CH_3)$·CH:N·OH. Nadeln (aus Methanol). F: 118° (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 777).

2-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 2-Methoxy-m-toluylaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = CH_3·O·$C_6H_3(CH_3)$·CH:N·NH·CO·NH_2. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 777).

5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-2-methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_9O_4N$ = CH_3·O·$C_6H_2(NO_2)(CH_3)$·CHO. *B.* Aus 2-Methoxy-m-toluylaldehyd und Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 778). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 61—62°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton 5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit Aceton und wenig Kalilauge in Methanol Bis-[5-nitro-2-methoxy-3-methyl-styryl]-keton.

5-Nitro-2-methoxy-3-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 5-Nitro-2-methoxy-m-toluylaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4$ = CH_3·O·$C_6H_2(NO_2)(CH_3)$·CH:N·NH·CO·NH_2. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 233° (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 778).

10. ***4-Oxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Oxy-m-toluylaldehyd*** $C_8H_8O_2$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CHO *(S. 98)*. Liefert bei der Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und nachfolgenden Oxydation einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 216).

4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2$ = CH_3·O·$C_6H_3(CH_3)$·CHO *(S. 98)*. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) im Kältegemisch 5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzaldehyd (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 780).

5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-4-methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_9O_4N$ = CH_3·O·$C_6H_2(NO_2)(CH_3)$·CHO. *B.* Aus 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd und Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 780). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit acetonischer $KMnO_4$-Lösung 5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure. Liefert in Methanol beim Kochen mit Aceton und wenig Kalilauge Bis-[5-nitro-4-methoxy-3-methyl-styryl]-keton.

5-Nitro-4-methoxy-3-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 5-Nitro-4-methoxy-m-toluylaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4$ = CH_3·O·$C_6H_2(NO_2)(CH_3)$·CH:N·NH·CO·NH_2. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 235° (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 780).

11. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-m-toluylaldehyd, p-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CHO *(S. 100)*. $D_4^{20,2}$: 1,0913; $n_\alpha^{20,2}$: 1,5392; $n_D^{20,2}$: 1,547; $n_\beta^{20,2}$: 1,5684 (v. AUWERS, *A.* **408**, 241). — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig x-Brom-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 268). Liefert bei der Einw. von Bromessigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad den Äthylester der 4-Methyl-2-formyl-phenoxyessigsäure; reagiert analog mit α-Brom-propionsäureester (v. AUWERS, *A.* **393**, 365, 371 Anm.). Überführung in einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure: BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 215.

6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2$ = CH_3·O·$C_6H_3(CH_3)$·CHO *(S. 100)*. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und Dimethylsulfat in Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **408**, 241). — Kp_{12}: 130,2°. $D_4^{19,2}$: 1,0988. $n_\alpha^{19,2}$: 1,5467; $n_D^{19,2}$: 1,554; $n_\beta^{19,2}$: 1,5733.

4-Methyl-2-formyl-phenoxyessigsäure, 4-Methyl-2-aldehydo-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_4$ = HO_2C·CH_2·O·$C_6H_3(CH_3)$·CHO. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Bromessigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd auf dem Wasserbad (v. AUWERS, *A.* **393**, 365). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°.

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung 5-Methyl-salicylsäure-O-essigsäure.

4-Methyl-2-formyl-phenoxyessigsäureäthylester, 4-Methyl-2-aldehydo-phenoxyessigsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* s. bei 4-Methyl-2-formyl-phenoxyessigsäure. — Nadeln (aus Petroläther). F: 54,5° (v. AUWERS, *A.* 393, 365). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

α-[4-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäure, α-[4-Methyl-2-aldehydo-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Der Ester entsteht bei der Einw. von α-Brom-propionsäureester und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd auf dem Wasserbad (v. AUWERS, *A.* 393, 371 Anm.). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 111—112°.

α-[4-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäuremethylester, α-[4-Methyl-2-aldehydo-phenoxy]-propionsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. Krystalle (aus Petroläther). F: 57° (v. AUWERS, *A.* 393, 371 Anm.).

α-[4-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäureäthylester, α-[4-Methyl-2-aldehydo-phenoxy-propionsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. Öl. Kp_{35}: 206° (v. AUWERS, *A.* 393, 371 Anm.).

Oxim der α-[4-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. F: 168—169° (v. AUWERS, *A.* 393, 371 Anm.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid α-[4-Methyl-2-cyan-phenoxy]-propionsäure.

6-Oxy-3-methyl-benzalhydrazin, Hydrazon des 6-Oxy-m-toluylaldehyds $C_8H_{10}ON_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und etwas mehr als 1 Mol Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 268). — Pulver. F: 72—74°.

x-Brom-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd, x-Brom-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_2Br = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und 1 Mol Brom in Eisessig (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 268). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65°. — Liefert ein bei 140—141° schmelzendes Phenylhydrazon.

5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_4N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CHO$ *(S. 101).* *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in Eisessig und Salpetersäure (D: 1,395) unter Kühlung (BORSCHE, *B.* 50, 1345).

5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldoxim, 5-Nitro-6-oxy-m-toluylaldoxim $C_8H_8O_4N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Sodalösung (BORSCHE, *B.* 50, 1345). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 214—216°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-benzoesäurenitril

12. ***2-Oxy-1¹-oxo-1.4-dimethyl-benzol, 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd, 2-Oxy-p-toluylaldehyd, a-m-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$ *(S. 101).* *B.* Zur Bildung aus m-Kresol und Chloroform vgl. ANSELMINO, *B.* 50, 395. — F: 60—61° (A.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig 3-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd (CLAYTON, *Soc.* 97, 1405). — Liefert ein bei 161° schmelzendes Phenylhydrazon (A.).

2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 2-Oxy-p-toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 102).* Erweicht bei 245—246°; F: 268° (Zers.) (ANSELMINO, *B.* 50, 395).

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd, 5-Chlor-2-oxy-p-toluylaldehyd $C_8H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-3-oxy-toluol und Chloroform in Natronlauge auf dem Wasserbad (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 121). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure oder verd. Alkohol), Prismen (aus Petroläther). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in siedendem Wasser.

5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd, 5-Brom-2-oxy-p-toluylaldehyd $C_8H_7O_2Br = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Brom-3-oxy-toluol und Chloroform in Natronlauge auf dem Wasserbad (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 131). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 96°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in verd. Alkohol.

3-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd, 3-Nitro-2-oxy-p-toluylaldehyd $C_8H_7O_4N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd und Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unterhalb 20° bei nachfolgendem Erwärmen auf 45° (CLAYTON, *Soc.* 97, 1405). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160—170° 8-Nitro-7-methyl-cumarin.

5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-2-oxy-p-toluylaldehyd $C_8H_7O_4N$ = $HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dinitro-7-methyl-cumarin mit konz. Ammoniak (CLAYTON, *Soc.* 97, 1406). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. — Liefert ein bei 201—202° schmelzendes Phenylhydrazon.

5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzaldoxim, 5-Nitro-2-oxy-p-toluylaldoxim $C_8H_8O_4N_2$ = $HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208° (Zers.) (CLAYTON, *Soc.* 97, 1406).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-propan, o-Propionyl-phenol, o-Oxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 102). B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dimethyl-chromon mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PETSCHEK, SIMONIS, *B.* 46, 2017). — Kp_{80}: 150°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Löslich in Kalilauge. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive rotviolette Färbung.

Äthyl-[6-brom-2-oxy-phenyl]-keton, 6-Brom-2-oxy-propiophenon $C_9H_9O_2Br$ = $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 5-Brom-2.3-dimethyl-chromon mit 4%iger Natronlauge (SIMONIS, *B.* 50, 784). — Prismen (aus Wasser). F: 82°. Löslich in warmem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und Sodalösung. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt.

2. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Propionyl-phenol, p-Oxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Propionyl-anisol, p-Methoxy-propiophenon $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 103). B.* Durch Überleiten der Dämpfe von Anissäure und Propionsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] 15, 326). — Nadeln. F: 29° (M.), 25—26° (v. AUWERS, *A.* 408, 248). Kp_{13}: 143—144° (v. AU.). $D_4^{16,3}$: 1,0798 (v. AU.). $n_\alpha^{16,3}$: 1,5421; $n_D^{16,3}$: 1,548; $n_\beta^{16,3}$: 1,5648; $n_\gamma^{16,3}$: 1,5800 (v. AU.).

[α-Brom-äthyl]-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ *(S. 104).*

S. 104, Z. 26 v. u. statt „2-anilino" lies „α-anilino".

3. ***1²-Oxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, [α-Oxy-äthyl]-phenyl-keton, β-Oxy-α-oxo-α-phenyl-propan, α-Oxy-propiophenon, Methyl-benzoyl-carbinol*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt hochschmelzendes oder niedrigschmelzendes α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol vorsichtig mit Salpetersäure (D: 1,36) und kühlt bei Beginn der Reaktion mit Wasser (ZINCKE, ZAHN, *B.* 43, 855; v. AUWERS, *B.* 50, 1180). Durch Kochen von α-Acetoxy-propiophenon mit Wasser und Bariumcarbonat (v. AUWERS, *B.* 50, 1180). — Gelbes Öl. Kp: 250—252°; Kp_{14}: 125—126° (v. AU.). $D_4^{17,6}$: 1,1085; $D_4^{22,8}$: 1,1044 (v. AU.). $n_\alpha^{22,8}$: 1,5310; $n_D^{22,8}$: 1,536; $n_\beta^{22,8}$: 1,5487 (v. AU.). — Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu 2-Methyl-3-phenyl-chinoxalin (Syst. No. 3488) (v. AU.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 179—180° (v. AU.).

[α-Äthoxy-äthyl]-phenyl-keton, α-Äthoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Das p-Nitro-phenylhydrazon (F: 97—98°) erhält man beim Aufbewahren molekularer Mengen von α-Brom-propiophenon und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in Alkohol bei 40° (v. AUWERS, *B.* 50, 1178).

[α-Acetoxy-äthyl]-phenyl-keton, α-Acetoxy-propiophenon $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ *(S. 105). B.* Durch Kochen von α-Brom-propiophenon mit 2 Mol Kaliumacetat in absol. Alkohol (v. AUWERS, *B.* 50, 1179). — Kp_{17}: 143—147°. $D_4^{20,3}$: 1,1120. $n_\alpha^{19,7}$: 1,5112; $n_D^{19,7}$: 1,515; $n_\beta^{19,7}$: 1,5273.

Semicarbazon des [α-Oxy-äthyl]-phenyl-ketons, Semicarbazon des α-Oxy-propiophenons $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (v. AUWERS, *B.* 50, 1181), 184—185° (Zers.) (ZINCKE, ZAHN, *B.* 43, 855).

Bis-[α-benzoyl-äthyl]-sulfon $C_{18}H_{18}O_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Diphenacylsulfon mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (FROMM, FLASCHEN, *A.* 394, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (FR., FL.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in Benzoesäure und Diäthylsulfon (FR., SCHÖMER, *A.* 399, 356).

4. ***1^3-Oxy-1^1-oxo-1-propyl-benzol, [β-Oxy-äthyl]-phenyl-keton, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-propan, β-Oxy-propiophenon, β-Benzoyl-äthylalkohol, Phenacylcarbinol*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

[β-Methoxy-äthyl]-phenyl-keton, β-Methoxy-propiophenon $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylacetal des Vinyl-phenyl-ketons durch Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure (STRAUS, BERKOW, *A.* **401**, 144). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 125° bis 126°. D_4^{16}: 1,020.

[β-Äthoxy-äthyl]-phenyl-keton, β-Äthoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 105)*. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid auf α.β-Dibrom-propiophenon in siedendem Alkohol (KOHLER, *Am.* **42**, 385; REYNOLDS, *Am.* **44**, 321). — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid γ-Oxy-α-äthoxy-γ-phenyl-pentan, mit Phenylmagnesiumbromid α-Oxy-γ-äthoxy-α.α-diphenyl-propan (R.).

S. 105, Z. 6 v. u. statt „4-[brom-phenyl]" *lies* „-[4-brom-phenyl]".

5. ***2-Oxy-1^2-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[2-oxy-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-propan, o-Acetonyl-phenol, 2-Oxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-keton, 5-Nitro-2-oxy-phenylaceton $C_9H_9O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 106)*. *B.* {Aus Natrium-nitromalondialdehyd .... (HALE, ROBERTSON, *Am. Soc.* 30, 685}; HALE, *B.* **45**, 1600). — Liefert beim Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig 5-Nitro-2-methyl-cumaron.

6. ***4-Oxy-1^2-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[4-oxy-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Acetonyl-phenol, 4-Oxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[4-methoxy-benzyl]-keton, Methyl-anisyl-keton, p-Acetonyl-anisol, 4-Methoxy-phenylaceton („Anisylaceton") $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 106)*. *B.* {Aus α-Anetholglykol .... **22** II, 93}; TIFFENEAU, *C. r.* **150**, 1183). Durch Erwärmen von β-Anetholglykol *(Hptw. Bd. VI, S. 1123)* mit 20%iger Schwefelsäure auf 80—90° (PAOLINI, *G.* **42** I, 40). — Kp_{15}: 142° (T.).

Methyl-[4-methoxy-benzyl]-ketoxim, Methyl-anisyl-ketoxim, [4-Methoxy-phenyl]-acetoxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ *(S. 107)*. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylaceton, Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* **43**, 191). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Eisessig β-[4-Methoxy-phenyl]-isopropylamin.

7. ***1^1-Oxy-1^2-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[α-oxy-benzyl]-keton, α-Oxy-β-oxo-α-phenyl-propan, Phenyl-acetyl-carbinol, α-Oxy-α-phenyl-aceton*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 108)*. *B.* Durch Überleiten der Dämpfe von Mandelsäure und Essigsäure über Fe_2O_3 bis 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 326). — Kp: 205—207°. — Gibt beim Überleiten über Kupfer bei 350° Methylphenyldiketon.

Methyl-[α-oxy-benzyl]-ketoxim, α-Oxy-α-phenyl-acetoxim $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* In geringerer Menge neben [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol bei der Reduktion von Methyl-benzoyl-ketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (RABE, *B* **45**, 2167). — Nadeln (aus Wasser). F: 112°.

8. ***Derivat von 1^3-Oxy-1^1 (oder 1^2)-oxo-1-propyl-benzol, [β-Oxy-äthyl]-phenyl-keton oder Oxymethyl-benzyl-keton, α'-Oxy-α-phenyl-aceton*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

[α.α-Dichlor-β-methoxy-äthyl]-phenyl-keton oder Methoxymethyl-[α.α-dichlor-benzyl]-keton $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des Phenylacetylenylcarbinols und HOCl (JOZITSCH, ORELKIN, Ж. **42**, 1081). — Kp_{18}: 152—154°. D_4^0: 1,3022; D_4^{20}: 1,2846. n_D: 1,5511.

9. ***1^1-Oxy-1^3-oxo-1-propyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-propan, β-Oxy-β-phenyl-propionaldehyd, β-Oxy-hydrozimtaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionaldehyd, 2-Nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („o-Nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_9O_4N + C_2H_4O$ *(S. 108)*. Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure Chinolin (HELLER, *B.* **43**, 1916).

β-Oxy-β-[3.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-propionaldehyd, 3.6-Dichlor-2-nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („3.6-Dichlor-2-nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_7O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd

und Acetaldehyd in Gegenwart von Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 253). — Krystalle mit 1 Mol Acetaldehyd (aus Ligroin). F: 106—108°. — Gibt mit Permanganat und Sodalösung 4.7-Dichlor-isatin.

10. ***α-[4-Oxy-phenyl]-propionaldehyd, α-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Oxy-hydratropaaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$.

Methyläther $C_{10}H_{12}O_2$.

Oxoform, α-Oxo-β-[4-methoxy-phenyl]-propan, p-Methoxy-hydratropaaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ *(S. 110)*. Gibt mit Acetanhydrid das Diacetat des p-Methoxy-hydratropaaldehyds (s. u.) (TIFFENEAU, *C. r.* **150**, 1182).

Enolform, α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot OH$ *(S. 110)*. *B.* {Durch aufeinander folgende Einw. .... (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 926; **145**, 629}; T., *C. r.* **150**, 1181). Durch Erhitzen von α-Acetoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. VI, S. 465) mit Barytwasser (T., *C. r.* **150**, 1183). — F: 79°.

Diacetat des p-Methoxy-hydratropaaldehyds $C_{14}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(\cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Methoxy-hydratropaaldehyd und Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, *C. r.* **150**, 1182). — F: 47°. Kp: 294°.

11. ***2-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Acetyl-o-kresol, 2-Oxy-3-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dioxo-8-methyl-chroman-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 2620) mit Kalilauge auf 180° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 342). — $Kp_{10,5}$: 106—107°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 122°.

Methyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-ketazin, 2-Oxy-3-methyl-acetophenon-azin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3){:}N \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-3-methyl-acetophenon mit Hydrazinhydrat und Eisessig in Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 343). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-keton-semicarbazon, 2-Oxy-3-methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 343).

2-Oxy-1-methyl-3-chloracetyl-benzol, Chlormethyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Chloracetyl-o-kresol, ω-Chlor-2-oxy-3-methyl-acetophenon $C_9H_9O_2Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben ω-Chlor-4-oxy-3-methyl-acetophenon beim Erhitzen von Chloressigsäure-o-tolylester mit Aluminiumchlorid auf 140° (v. AUWERS, *B.* **49**, 813). — Nadeln (aus Petroläther). F: 67°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in verd. Alkalien mit gelber, später roter Farbe. Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Kochen mit krystallinem Natriumacetat in Alkohol 7-Methyl-cumaranon-(3).

12. ***4-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Acetyl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 111)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dioxo-6-methyl-chroman-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 2620) mit Kalilauge auf 200° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 347). {Aus Methyl-p-tolyl-äther .... (AUWERS, *A.* **364**, 166}; HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1843). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50° (AN., SCH.; v. AUWERS, *A.* **408**, 247; H., G.). Kp: 237—247° (H., G.). D_4^{15}: 1,0797 (v. AU.). n_α^{15}: 1,5343; n_D^{15}: 1,541; n_β^{15}: 1,5614 (v. AU.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 4-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol (H., G.).

Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Methoxy-3-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und Dimethylsulfat (v. AUWERS, *A.* **408**, 248). — Kp_{760}: 254°; Kp_{11}: 132° (AU., *B.* **45**, 988); Kp_{14}: 136° bis 137° (v. AU., *A.* **408**, 248). $D_4^{13,6}$: 1,0694 (v. AU., *A.* **408**, 248). $n_\alpha^{13,6}$: 1,5323; $n_D^{13,6}$: 1,538; $n_\beta^{13,6}$: 1,5534; $n_\gamma^{13,6}$: 1,5680 (v. AU., *A.* **408**, 248).

Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-ketoxim, 6-Oxy-3-methyl-acetophenonoxim $C_9H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 348).

Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-ketazin, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon-azin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3){:}N \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-acetophenon mit Hydrazinhydrat und Eisessig in Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 349). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223°.

Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton-semicarbazon, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* 379, 348), 221—225° (AUWERS, *B.* 45, 988).

Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton-semicarbazon, 6-Methoxy-3-methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-methyl-acetophenon und Semicarbazid oder aus 6-Oxy-3-methyl-acetophenon-semicarbazon und Dimethylsulfat (AUWERS, *B.* 45, 988). — Nadeln (aus Methanol). F: 199°.

ω-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-acetophenon, Acetat des 2-Chloracetyl-p-kresols, $C_{11}H_{11}O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 112)*. Liefert beim Kochen mit Benzol und Kaliumcarbonat 5-Methyl-2-acetyl-cumaranon-(3) (AUWERS, *B.* 43, 2197).

13. ***6-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Acetyl-o-kresol, 4-Oxy-3-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$.

6-Oxy-1-methyl-3-chloracetyl-benzol, Chlormethyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Chloracetyl-o-kresol, ω-Chlor-4-oxy-3-methyl-acetophenon $C_9H_9O_2Cl$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben ω-Chlor-2-oxy-3-methyl-acetophenon beim Erhitzen von Chloressigsäure-o-tolylester mit Aluminiumchlorid auf 140° (v. AUWERS, *B.* 49, 813). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 144—145°. Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Wasser. Die Lösungen in Alkalien färben sich langsam dunkel.

14. ***3-Oxy-4¹-oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 6-Acetyl-m-kresol, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 112)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dioxo-7-methyl-chroman-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 2620) mit Kalilauge auf 200° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* 379, 344). — Kp_9: 105—106°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 105° (A., SCH.).

Methyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-ketazin, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon-azin $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-acetophenon mit Hydrazinhydrat in eisessig-haltigem Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* 379, 346). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219°.

Methyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-keton-semicarbazon, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* 379, 346).

Chlormethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 6-Chloracetyl-m-kresol, ω-Chlor-2-oxy-4-methyl-acetophenon $C_9H_9O_2Cl$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 113)*. Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung in einer Leuchtgas-Atmosphäre die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 < {CO \atop O} > C:C < {C_6H_3(CH_3) \atop CH_2} > O$ (Syst. No. 2702) (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 44, 120).

15. ***4²-Oxy-4¹-oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, Oxymethyl-p-tolyl-keton, ω-Oxy-4-methyl-acetophenon, p-Toluyl-carbinol, p-Methyl-phenacylalkohol*** $C_9H_{10}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 113)*. F: 90° (BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* 35, 311). Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in wäßr. Alkohol: BÖE., H., BE., *R.* 35, 312.

Äthoxymethyl-p-tolyl-keton, ω-Äthoxy-4-methyl-acetophenon, Äthyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{11}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und p-Tolyl-zinkbromid (BLAISE, PICARD, *C. r.* 152, 269; *A. ch.* [8] 25, 270). — Flüssigkeit. $Kp_{8,5}$: 135°. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 80° (B., P., *C. r.* 152, 269).

Phenoxymethyl-p-tolyl-keton, ω-Phenoxy-4-methyl-acetophenon, Phenyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{15}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ *(S. 113)*. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und Kaliumphenolat in siedender, wäßrig-alkoholischer Lösung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73—75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Die alkoh. Lösung gibt beim Erwärmen mit Bromwasser ein Monobromderivat $C_{15}H_{13}O_2Br$ (Nadeln; F: 105—107°).

ω-[4-Chlor-phenoxy]-4-methyl-acetophenon, [4-Chlor-phenyl]-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{15}H_{13}O_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und der Kaliumverbindung des p-Chlor-phenols in siedender, wäßrig-alkoholischer Lösung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 123—124°.

ω-[2-Nitro-phenoxy]-4-methyl-acetophenon, [2-Nitro-phenyl]-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{15}H_{13}O_4N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und der Kaliumverbindung des o-Nitro-phenols bei 70° (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). —

Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. — Die alkoh. Lösung liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure 3-p-Tolyl-benzo-paroxazin (Syst. No. 4199), beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure 3-p-Tolyl-3.4-dihydro-benzo-paroxazin (Syst. No. 4198).

ω-[4-Nitro-phenoxy]-4-methyl-acetophenon, [4-Nitro-phenyl]-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und der Kaliumverbindung des p-Nitro-phenols in siedender, wäßrig-alkoholischer Lösung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 165—166°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 167—168°.

ω-o-Kresoxy-4-methyl-acetophenon, o-Tolyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chlormethyl-p-tolyl-keton mit der Kaliumverbindung des o-Kresols in Petroläther auf 80° (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

ω-m-Kresoxy-4-methyl-acetophenon, m-Tolyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chlormethyl-p-tolyl-keton mit der Kaliumverbindung des m-Kresols in Petroläther auf 80° (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Blättchen. F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

ω-p-Kresoxy-4-methyl-acetophenon, p-Tolyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chlormethyl-p-tolyl-keton mit der Kaliumverbindung des p-Kresols in Petroläther auf 80° (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Nadeln. F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

ω-α-Naphthoxy-4-methyl-acetophenon, α-Naphthyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{19}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und der Kaliumverbindung des α-Naphthols in siedender, wäßrig-alkoholischer Lösung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Fast farblose Krystalle. F: 99—101°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Brom in Eisessig ein Monobromderivat $C_{19}H_{15}O_2Br$ (Nadeln; F: 148—150°).

ω-β-Naphthoxy-4-methyl-acetophenon, β-Naphthyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{19}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und der Kaliumverbindung des β-Naphthols in siedender, wäßrig-alkoholischer Lösung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83°.

ω-Äthoxy-4-methyl-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Schuppen (aus Petroläther). F: 57° (BLAISE, PICARD, *C. r.* 152, 269; *A. ch.* [8] 25, 271). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

ω-Äthoxy-4-methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 25, 270).

Phenyl-[4-methyl-phenacyl]-sulfid $C_{15}H_{14}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton und der Natriumverbindung des Thiophenols bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluß bei 80° in Petroläther-Lösung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 153). — Krystalle. F: 64°. Löslich in Alkohol.

16. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.2.3-trimethyl-benzol, 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 3.4-Dimethyl-phenol mit Chloroform und Natronlauge, neben 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd (CLAYTON, *Soc.* 97, 1404). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72°. — Gibt in Eisessig-Lösung mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur 5-Nitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd. Beim Erhitzen mit Ätzkali + Ätznatron auf 180° erhält man 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzoesäure.

5-Nitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9O_4N = HO \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur (CLAYTON, *Soc.* 97, 1405). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 160—170° 8-Nitro-5.6-dimethyl-cumarin.

17. ***5-Oxy-2¹-oxo-1.2.3-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$ *(S. 113)*. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dimethyl-phenol mit Chloroform und Natronlauge, neben 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1713). — Prismen (aus Alkohol). F: 190°. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf.

4-Methoxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$ *(S. 114)*. *B.* Durch Methylieren von 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1714). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45—47°.

18. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2$ = HO·$C_6H_2(CH_3)_2$·CHO. *B.* Neben 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 3.5-Dimethyl-phenol, wasserfreier Blausäure, Aluminiumchlorid und Benzol (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2379; LINDEMANN, *A.* **431**, 276) oder beim Kochen von 3.5-Dimethyl-phenol mit Chloroform und Natronlauge (v. AU., BORSCHE, *B.* **48**, 1713). — Angenehm riechende Nadeln (aus stark verdünntem Methanol). F: 48—49° (v. AU., B.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (v. AU., B.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (v. AU., B.). — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (v. AU., B.).

19. ***5-Oxy-4¹-oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2$ = HO·$C_6H_2(CH_3)_2$·CHO *(S. 114)*. *B.* Neben 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd beim Kochen von 3.4-Dimethyl-phenol mit Chloroform und Natronlauge (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1404). — Tafeln (aus Petroläther). F: 71°. — Liefert beim Nitrieren 5-Nitro-6-oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd.

5-Nitro-6-oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9O_4N$ = HO·$C_6H(NO_2)(CH_3)_2$·CHO. *B.* Aus 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd in Eisessig-Lösung und Salpetersäure (D: 1,4) unterhalb 20° (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 160—170° 8-Nitro-6.7-dimethyl-cumarin.

2.5-Dinitro-6-oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_8O_6N_2$ = HO·$C_6(NO_2)_2(CH_3)_2$·CHO. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 3.5.8-Trinitro-6.7-dimethyl-cumarin (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1407). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, Propyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-butan, p-Butyryl-phenol, p-Oxy-butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CO·CH_2·CH_2·CH_3.

Propyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Butyryl-anisol, p-Methoxy-butyrophenon $C_{11}H_{14}O_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CH_2·CH_2·CH_3. *B.* Durch Leiten der Dämpfe von Anissäure und Buttersäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 326). — Kp: 275°.

2. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, [β-Oxy-propyl]-phenyl-keton, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-butan, β-Oxy-butyrophenon, β-Benzoyl-isopropylalkohol, Methyl-phenacyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2$ = C_6H_5·CO·CH_2·CH(OH)·CH_3. *B.* Aus Acetophenon und Acetaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 124). — Öl. Kp_{12}: 150—152°. — Liefert bei der Destillation im Vakuum in Gegenwart von Zinkchlorid ω-Äthyliden-acetophenon.

3. ***1¹-Oxy-1²-oxo-1-butyl-benzol, Äthyl-[α-oxy-benzyl]-keton, α-Oxy-β-oxo-α-phenyl-butan, Phenyl-propionyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·CO·CH_2·CH_3. *B.* Durch Leiten der Dämpfe von Mandelsäure und Propionsäure über Fe_2O_3 bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 326). — Kp: 215°. — Liefert beim Überleiten über Kupfer bei 350° Äthyl-phenyl-glyoxal.

4. ***2-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-butan, 2-Oxy-benzylaceton*** bezw. ***2-Oxy-2-methyl-chroman*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CH_2·CH_2·CO·CH_3 bezw. nebenstehende Formel *(S. 116)*. Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Zinkchlorid 2-Methyl-chroman und andere Produkte (BORSCHE, GEYER, *B.* **47**, 1156, 1160).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_2—CH_2 und O—C(OH)·CH_3]

5. ***3-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-butan, 3-Oxy-benzylaceton*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CH_2·CH_2·CO·CH_3.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-butan, 6-Brom-3-methoxy-benzalacetondibromid $C_{11}H_{11}O_2Br_3$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CHBr·CHBr·CO·CH_3. *B.* Aus 3-Methoxy-benzalaceton und Brom in Äther + Eisessig (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Pyridin Methyl-[6.α (oder 6.β)-dibrom-3-methoxy-styryl]-keton.

6. ***4-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-butan, 4-Oxy-benzylaceton*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CH_2·CH_2·CO·CH_3.

4-Methoxy-benzylaceton, Anisylaceton $C_{11}H_{14}O_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·CH_2·CO·CH_3 *(S. 117)*. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Methoxy-benzalaceton in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Essigester, Alkohol und Wasser (LAW, *Soc.* **101**, 1031).

Beim Erwärmen von Dihydroyangonin (Syst. No. 2533) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BORSCHE, GERHARDT, *B.* 47, 2914). — Kp_{760}: 277° (L.).

4-Methoxy-benzylaceton-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 173° (BORSCHE, GERHARDT, *B.* 47, 2915).

7. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-butan, [α-Oxy-benzyl]-aceton*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Oxy-γ-oxo-α-[3.6'-dichlor-2-nitro-phenyl]-butan, [3.6-Dichlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton $C_{10}H_9O_4NCl_2$ = $O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 253). — Blättchen. F: 153°. — Wird in Wasser durch Oxydationsmittel, z. B. Permanganat, leicht in 4.7-Dichlor-isatin übergeführt.

α-Oxy-γ-oxo-α-[4.5-dichlor-2-nitro-phenyl]-butan, [4.5-Dichlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton $C_{10}H_9O_4NCl_2$ = $O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* und *Darst.* Man rührt eine Lösung von 10 Tln. 4.5-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd in 180 Tln. Aceton 1 Stde. lang bei 5° mit einer Lösung von 3 Tln. Natriumsulfit in 120 Tln. Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 254467; *C.* **1913** I, 199; *Frdl.* **11**, 289). — F: 116°. — Gibt mit Permanganat in Sodalösung 5.6-Dichlor-isatin (Höchster Farbw., D. R. P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 254). Gibt mit Sodalösung bei 30—40° 5.6.5'.6'-Tetrachlor-indigo (H. F., D. R. P. 254467).

8. ***1⁴-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Oxymethyl-β-phenäthyl-keton, δ-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-butan, α'-Oxy-α-benzyl-aceton*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Äthoxymethyl-β-phenäthyl-keton, α'-Äthoxy-α-benzyl-aceton $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von γ-Äthoxy-α-benzyl-acetessigsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge (SOMMELET, *C. r.* **154**, 708; *Bl.* [4] **29**, 563). — Kp_{13}: 143—147°; Kp_{20}: 157°; Kp_{24}: 159—161°. D_4^{19}: 1,017.

Äthoxymethyl-β-phenäthyl-keton-semicarbazon, α'-Äthoxy-α-benzyl-aceton-semicarbazon $C_{13}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 104—105,5° (SOMMELET, *C. r.* **154**, 708; *Bl.* [4] **29**, 564).

9. ***Methyl-[α-oxy-α-methyl-benzyl]-keton, β-Oxy-γ-oxo-β-phenyl-butan, α-Oxy-α-methyl-α-phenyl-aceton, Methyl-phenyl-acetyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des zugehörigen Methylphenylhydrazons, das aus Diacetyl-methylphenylhydrazon und Phenylmagnesiumjodid in Äther entsteht, mit Wasser und Benzaldehyd (DIELS, JOHLIN, *B.* **44**, 408). — Flüssigkeit. Kp_8: 122—123°. D^{17}: 1,0801.

10. ***Isopropyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Isobutyryl-phenol, p-Oxy-isobutyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$.

Isopropyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Isobutyryl-anisol, p-Methoxy-isobutyrophenon $C_{11}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Isobutyrylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. AUWERS, *A.* **408**, 250). — Kp_{14}: 149—150°. $D_4^{16,6}$: 1,0498. $n_\alpha^{16,6}$: 1,5333; $n_D^{16,6}$: 1,539; $n_\beta^{16,6}$: 1,5549; $n_\gamma^{16,6}$: 1,5693.

11. ***[α-Oxy-isopropyl]-phenyl-keton, β-Oxy-α-oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, α-Oxy-isobutyrophenon, Dimethyl-benzoyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von [α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton mit Bariumcarbonat und Wasser (FAWORSKI, MANDRYKA, Ж. **44**, 1389; *J. pr.* [2] **88**, 692). — Kp_9: 116—118°. D_0^0: 1,0928; D_{20}^{20}: 1,0775. Molekular-Refraktion: F., M. — Gibt bei längerem Aufbewahren eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_3$ (s. unten).

Verbindung $C_{20}H_{22}O_3$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Dimethyl-benzoyl-carbinol im zugeschmolzenen Rohr (FAWORSKI, MANDRYKA, Ж. **44**, 1390; *J. pr.* [2] **88**, 692). — Krystalle (aus Äther). F: 185—186°.

12. ***α-Oxy-γ-oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, β-Oxy-α-methyl-hydrozimtaldehyd, β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-propionaldehyd*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$.

α-Oxy-γ-oxo-β-methyl-α-[2-nitro-phenyl]-propan, β-Oxy-α-methyl-β-[2-nitro-phenyl]-propionaldehyd $C_{10}H_{11}O_4N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Propionaldehyd in Natriumbisulfit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in Barytwasser bei 0° (HELLER, *B.* **43**, 1917). — Öl. Wurde nicht rein erhalten. Destilliert bei 4 mm Druck nicht unzersetzt. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 3-Methyl-chinolin.

13. ***3-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-2-propyl-benzol, Äthyl-[6-oxy-2-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[6-oxy-2-methyl-phenyl]-propan, 2-Propionyl-m-kresol, 6-Oxy-2-methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.3.5-Trimethyl-chromon mit verd. Natronlauge (SIMONIS, LEHMANN, *B.* 47, 695; S., *B.* 50, 782). — Prismen (aus Äther). F: 28,5°. Löslich in heißem Wasser. — Gibt bei Behandlung mit konz. Kalilauge 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache, beständige Violettfärbung.

14. ***4-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, Äthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 2-Propionyl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 120)*. *B.* Neben 6-Methoxy-3-methyl-propiophenon beim Behandeln von Methyl-p-tolyl-äther mit Propionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bezw. Petroläther (v. AUWERS, *B.* 47, 3318; HILL, GRAF, *Am. Soc.* 37, 1844). Durch Behandeln von Propionsäure-p-tolylester mit Aluminiumchlorid (v. AU.). — F: 2° (H., G.). Kp_{11}: 123° bis 124°; $Kp_{16,5}$: 129—130° (v. AU., *B.* 47, 3319); Kp_{40}: 153° (H., G.). D_4^{14}: 1,0841 (v. AU., *A.* 408, 249). $n_\alpha^{13,6}$: 1,5421; $n_{He}^{13,6}$: 1,549; $n_\beta^{13,6}$: 1,5676; $n_\gamma^{13,6}$: 1,5869 (v. AU., *A.* 408, 249). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 4-Methyl-2-propyl-phenol (H., G.). Gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure ein Öl, das beim Aufbewahren in 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2510) übergeht (v. AU., *B.* 47, 3325).

Äthyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Methoxy-3-methyl-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 120)*. *B.* Durch Schütteln von 6-Oxy-3-methyl-propiophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, *B.* 47, 3318). S. auch im vorangehenden Artikel. — Kp_{16-17}: 144,8—146,4°; Kp_{10}: 133,5—136° (v. AU., *A.* 408, 249). $D_4^{16,7}$: 1,0486; $D_4^{14,3}$: 1,0497; $D_4^{13,9}$: 1,0514 (v. AU., *A.* 408, 249). $n_{He}^{13,9}$: 1,533; $n_D^{13,9}$: 1,532 (v. AU., *A.* 408, 249). — Gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und konz. Salzsäure α-Oxo-β-oximino-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan (v. AU., *B.* 47, 3319).

Äthyl-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Äthoxy-3-methyl-propiophenon $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 6-Oxy-3-methyl-propiophenon mit Diäthylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, *B.* 51, 1123). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 50—51°. — Gibt mit Amylnitrit und Salzsäure α-Oxo-β-oximino-α-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-propan.

[α-Chlor-äthyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Chlor-6-oxy-3-methyl-propiophenon $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-äther und α-Brom-propionylbromid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (AUWERS, *B.* 45, 990; vgl. v. AU., *B.* 47, 3307). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 84—85,5° (AU., *B.* 45, 991). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, löslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Petroläther (AU.). — Wird beim Lösen in Alkalien verändert (AU.). Gibt beim Kochen mit Alkohol und Natriumacetat 2.5-Dimethyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2385) (AU.). Gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat in Natronlauge 3-Methoxy-2.5-dimethyl-cumaron und α-Oxy-6-methoxy-3-methyl-propiophenon (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* 50, 1162). Liefert mit salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol bei 40° das p-Nitro-phenylhydrazon des 6-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-propiophenons (v. AU., *B.* 50, 1179).

[α-Brom-äthyl]-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Brom-6-methoxy-3-methyl-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton und Brom in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* 50, 1163). — Kp_{14}: 161—163°.

[β-Jod-äthyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, β-Jod-6-oxy-3-methyl-propiophenon $C_{10}H_{11}O_2I = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-äther und β-Jod-propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. AUWERS, KROLLPFEIFFER, *B.* 47, 2586). — Nadeln (aus Methanol). F: 65—66°. Ziemlich leicht löslich in warmem Methanol. — Gibt mit Zinkstaub und 80%iger Essigsäure 6-Oxy-3-methyl-propiophenon. Liefert mit Soda in wäßrig-alkoholischer Lösung 6-Methyl-chromanon-(4).

15. ***2-Oxy-3²-oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, Methyl-[2-oxy-3-methyl-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 6-Acetonyl-o-kresol, 2-Oxy-3-methyl-phenylaceton*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

2-Methoxy-1-methyl-3-acetonyl-benzol, Methyl-[2-methoxy-3-methyl-benzyl]-keton, 2-Methoxy-3-methyl-phenylaceton $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3²-Jod-3¹-oxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol durch Behandeln mit Silbernitrat oder, neben 3¹.3²-Dioxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 422). — Kp_{763}: 257—259° (korr.). D^0: 1,0571. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure.

Methyl-[2-methoxy-3-methyl-benzyl]-keton-semicarbazon, 2-Methoxy-3-methyl-phenylaceton-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Läßt sich durch Umkrystallisieren aus Benzol in eine leichter lösliche Fraktion vom Schmelzpunkt 169° und eine schwerer lösliche Fraktion vom Schmelzpunkt 171° zerlegen (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 427).

16. *4-Oxy-3²-oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, Methyl-[6-oxy-3-methyl-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 2-Acetonyl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-phenylaceton* $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Methoxy-1-methyl-3-acetonyl-benzol, Methyl-[6-methoxy-3-methyl-benzyl]-keton, 6-Methoxy-3-methyl-phenylaceton $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Silbernitrat auf 3²-Jod-3¹-oxy-4-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 425). — Flüssigkeit. Kp_{758}: 266—267° (korr.). D^0: 1,0583; $D^{14,8}$: 1,0460. $n_D^{14,8}$: 1,5232.

Methyl-[6-methoxy-3-methyl-benzyl]-keton-semicarbazon, 6-Methoxy-3-methyl-phenylaceton-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 150° (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 426).

17. *3-Oxy-2¹-oxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 3-Oxy-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol, Methyl-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.5-Dimethyl-2-acetyl-phenol, 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon* $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol mit 1 Mol Acetylchlorid und ca. 2 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, *B.* 48, 92; v. AU., BORSCHE, *B.* 48, 1707). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf 5-Acetoxy-1.3-dimethyl-benzol (v. AU.; v. AU., B.). — Nadeln (aus Benzin oder Petroläther). F: 57—58° (v. AU.; v. AU., B.). Kp_{18}: 140—141° (v. AU.; v. AU., B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (v. AU.; v. AU., B.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (v. AU.). Löslich mit gelber Farbe in verd. Alkalien (v. AU.). — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und 1%iger Natronlauge 4-Oxy-2.6-dimethyl-3-acetyl-azobenzol und 3-Oxy-4.6-bis-benzolazo-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol (v. AU., B., *B.* 48, 1724). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (v. AU.).

3-Methoxy-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol, Methyl-[6-methoxy-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 6-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol, 1 Mol Acetylchlorid und ca. 1 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, *B.* 48, 92; v. AU., BORSCHE, *B.* 48, 1706). Durch Behandeln von 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AU., B., *B.* 48, 1708). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48—49°. Kp_{14}: 135°.

Methyl-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-ketoxim, 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon-oxim $C_{10}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1708). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol, Toluol oder verd. Methanol). F: 143°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure hauptsächlich 5-Oxy-4-amino-1.3-dimethyl-benzol. Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° 2.4.6-Trimethyl-benzoxazol (Syst. No. 4195) und geringere Mengen 5-Oxy-4-amino-1.3-dimethyl-benzol. Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoh. Alkali erhält man 5-Oxy-4-acetamino-1.3-dimethyl-benzol.

Methyl-[6-methoxy-2.4-dimethyl-phenyl]-ketoxim, 6-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1706). — Prismen (aus Benzol oder Toluol). F: 135°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und warmem Benzol, schwer in Benzin und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 5-Methoxy-4-diacetylamino-1.3-dimethyl-benzol.

Methyl-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-keton-semicarbazon, 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 217—218° (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1709). Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, noch schwerer in Benzol.

Methyl-[6-methoxy-2.4-dimethyl-phenyl]-keton-semicarbazon, 6-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Mikroskopische Krystalle (aus Benzol). F: 185° (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1706). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***[γ-Oxy-α-oxo-β.β-dimethyl-propyl]-benzol, [β-Oxy-tert.-butyl]-phenyl-keton, γ-Oxy-α-oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-propan, β-Oxy-α.α-dimethyl-propiophenon, β-Benzoyl-isobutylalkohol*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man stellt aus Acetoxypivalinsäurechlorid und Phenylzinkbromid in Toluol das Acetat dar und verseift dieses mit 10%iger Kalilauge in der Kälte (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 524). — Kp_{12}: 152—153°. — Wird durch heiße Kalilauge in Isopropylphenylketon und Formaldehyd gespalten. Gibt bei der Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd eine Verbindung $C_{11}H_{12}O$ (s. u.) und etwas Benzoesäure. — Das Phenylurethan schmilzt bei 89°, das p-Nitro-phenylhydrazon bei 157°.

Verbindung $C_{11}H_{12}O$ [1-Methyl-1-benzoyl-cyclopropan?]. Zur Konstitution vgl. a. HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1569. — *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen einer Mischung von β-Benzoyl-isobutylalkohol, Phosphorpentoxyd und Benzol bis auf 230° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 527). — Kp_{10}: 117—119°. — Wird durch Permanganat in der Kälte nur sehr langsam oxydiert. — Gibt ein bei 175° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

[β-Acetoxy-tert.-butyl]-phenyl-keton, β-Acetoxy-α.α-dimethyl-propiophenon, β-Benzoyl-isobutylacetat $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei β-Benzoyl-isobutylalkohol. — Kp_{11}: 155,5—156,5° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 523). — Wird durch heiße 20%ige Kalilauge in Isopropylphenylketon und Formaldehyd gespalten. — Gibt ein bei 125° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

[β-Oxy-tert.-butyl]-phenyl-ketoxim, β-Oxy-α.α-dimethyl-propiophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol). F: 122,5° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 525). Löslich in Alkohol.

2. ***4-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-butyl-benzol, Propyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-butan, 2-Butyryl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-butyrophenon*** $C_{11}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

[α-Chlor-propyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Chlor-6-oxy-3-methyl-butyrophenon $C_{11}H_{13}O_2Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-butyrylbromid mit Methyl-p-tolyl-äther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1164). — Prismen (aus Petroläther oder Ligroin). F: 61—62°. Kp_{12}: 159—160°. Riecht scharf und reizt zu Tränen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat oder Natronlauge in verd. Alkohol 5-Methyl-2-äthyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2385).

3. ***Isopropyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 2-Isobutyryl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-isobutyrophenon*** $C_{11}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Brom-6-oxy-3-methyl-isobutyrophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (v. AUWERS, *B.* **47**, 2334). — Kp_{763}: 250,5—251,5°; Kp_{11}: 125,0—125,3° (v. AU., *A.* **408**, 251). $D_4^{16,6}$: 1,0460 (v. AU., *A.* **408**, 251). $n_\alpha^{16,6}$: 1,5312; $n_D^{16,6}$: 1,538; $n_\beta^{16,6}$: 1,5557; $n_\gamma^{16,6}$: 1,5747 (v. AU., *A.* **408**, 251).

Isopropyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Methoxy-3-methyl-isobutyrophenon $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{10}: 136—137,5°; Kp_{25}: 155° (v. AUWERS, *A.* **408**, 251). $D_4^{14,8}$: 1,0213. $n_\alpha^{13,7}$: 1,5164—1,5169; $n_D^{13,7}$: 1,521—1,522; $n_\beta^{13,7}$: 1,5346—1,5355; $n_\gamma^{13,7}$: 1,5469—1,5481.

[α-Brom-isopropyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Brom-6-oxy-3-methyl-isobutyrophenon $C_{11}H_{13}O_2Br = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Methyl-p-tolyl-äther mit α-Brom-isobutyrylbromid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. AUWERS, *B.* **47**, 2341). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 154°; Kp_{22}: 166° bis 167°. $D_4^{22,4}$: 1,3666. $n_\alpha^{22,4}$: 1,5640; $n_D^{22,4}$: 1,571; $n_\beta^{22,4}$: 1,5925; $n_\gamma^{22,4}$: 1,6122. — Liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge oder von Soda oder Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresol (v. AU., *B.* **47**, 2342, 2345). Gibt beim Kochen mit Diäthylanilin 3.6-Dimethyl-chromanon-(4) (v. AU., *B.* **47**, 2346; **50**, 221).

[α-Brom-isopropyl]-[6-acetoxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Brom-6-acetoxy-3-methyl-isobutyrophenon $C_{13}H_{15}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-6-oxy-3-methyl-isobutyrophenon mit Essigsäureanhydrid (v. AUWERS, *B.* **47**, 2342). — Öl. Kp_{17}: 182—183°. $D_4^{25,3}$: 1,3177. $n_\alpha^{25,7}$: 1,5244; $n_D^{25,7}$: 1,529; $n_\beta^{25,7}$: 1,5405.

4. ***3-Oxy-2¹-oxo-1.5-dimethyl-2-propyl-benzol, Äthyl-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-propan, 3.5-Dimethyl-2-propionyl-phenol, 6-Oxy-2.4-dimethyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von 2.3.5.7-Tetramethyl-chromon (Syst. No. 2464) mit 1n-Natronlauge (SIMONIS, *B.* **50**, 783; S., HEROVICI, *B.* **50**, 789). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Löslich in siedendem Wasser. Löslich in Sodalösung. — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schwache Violettfärbung.

5. ***5-Oxy-2¹-oxo-1.2-dimethyl-4-isopropyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzaldehyd, p-Thymotinaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CHO$ *(S. 124)*. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 4.5-Dimethyl-2-isopropyl-phenol (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 62).

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***1⁵-Oxy-1¹-oxo-1-n-hexyl-benzol, [δ-Oxy-n-amyl]-phenyl-keton, ε-Oxy-a-oxo-a-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-6-phenyl-2.3-dihydro-γ-pyran (Syst. No. 2367) oder 2-Methyl-6-phenyl-2.3-dihydro-γ-pyran-carbonsäure-(5) (Syst. No. 2577) mit Wasser (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1364). — Krystalle. F: ca. 34°. — Geht im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure allmählich in 2-Methyl-6-phenyl-2.3-dihydro-γ-pyran über. Gibt bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure a.ε-Dioxo-a-phenyl-hexan.

2. ***Isobutyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-butan, 2-Isovaleryl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-isovalerophenon*** $C_{12}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

[a-Chlor-isobutyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, a-Chlor-6-oxy-3-methyl-isovalerophenon $C_{12}H_{15}O_2Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von a-Brom-isovalerylbromid mit Methyl-p-tolyl-äther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1168). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 75—76°. — Gibt beim Kochen mit Natriumacetat in verd. Alkohol 5-Methyl-2-isopropyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2385). Liefert mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Alkohol eine amorphe, bei ca. 100° schmelzende, leicht lösliche Verbindung, die auch aus 5-Methyl-2-isopropyl-cumaranon-(3) entsteht.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***[ε-Oxy-a-oxo-β.β-dimethyl-n-amyl]-benzol, ε-Oxy-a-oxo-β.β-dimethyl-a-phenyl-pentan, δ-Oxy-a.a-dimethyl-valerophenon, ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-oxy-propyl]-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon in alkoh. Lösung mit Silberacetat im Rohr und Hydrolysieren des Reaktionsproduktes (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 16). — Krystalle. F: 120°. Löslich in Alkohol und Äther.

2. ***[a-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-n-amyl]-benzol, Äthyl-[β-oxy-β-phenyl-tert.-butyl]-keton, a-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-a-phenyl-pentan*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyl-[β-acetoxy-β-phenyl-tert.-butyl]-keton, a-Acetoxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-a-phenyl-pentan $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäurechlorid und Äthylzinkjodid (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 536). — Krystalle (aus Petroläther). F: 42°. Kp_{11}: 160—165°. Löslich in Benzol, Alkohol und Petroläther. — Liefert bei der Verseifung Benzaldehyd und Äthylisopropylketon.

8. 4-Oxy-1¹-oxo-1-tetradecyl-benzol, Tridecyl-[4-oxy-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[4-oxy-phenyl]-tetradecan, 4-Myristyl-phenol $C_{20}H_{32}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Myristylchlorid mit Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **36**, 1266). — Rötliches Pulver (aus Petroläther). F: 74—74,5°.

Tridecyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, 4-Myristyl-phenetol $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Aus Myristylchlorid und Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 60—70° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **36**, 1266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66—67°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink 4-n-Tetradecyl-phenetol.

9. 4-Oxy-1¹-oxo-1-hexadecyl-benzol, Pentadecyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-hexadecan, 4-Palmityl-phenol $C_{22}H_{36}O_2$ = HO·C_6H_4·CO·$[CH_2]_{14}$·CH_3.

Pentadecyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, 4-Palmityl-phenetol $C_{24}H_{40}O_2$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CO·$[CH_2]_{14}$·CH_3 *(S. 129)*. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 4-Hexadecyl-phenetol (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **36**, 1264).

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$.

1. *3-Oxy-1³-oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-α-propylen, 3-Oxy-zimtaldehyd, m-Cumaraldehyd* $C_9H_8O_2$ = HO·C_6H_4·CH:CH·CHO.

3-Methoxy-zimtaldehyd, m-Cumaraldehyd-methyläther $C_{10}H_{10}O_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·CHO. *B.* Beim Schütteln von 3-Methoxy-benzaldehyd und Acetaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PFEIFFER, *A.* **412**, 322). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 25°, F: 37°. — Liefert mit Benzalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge α-Benzal-α'-[3-methoxy-cinnamal]-aceton. — Gibt ein bei 105—106° schmelzendes Phenylhydrazon.

2. *4-Oxy-1¹-oxo-1-allyl-benzol, Vinyl-[4-oxy-phenyl]-keton, γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen* $C_9H_8O_2$ = HO·C_6H_4·CO·CH:CH_2.

Trichlorvinyl-[4-methoxy-phenyl]-keton $C_{10}H_7O_2Cl_3$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·CCl:CCl_2. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und Anisol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 106). — Fast farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 26,5°. Die Schmelze ist dunkelgelb. — Wird durch Alkalien in Trichloräthylen und Anissäure gespalten (B., D., *R.* **32**, 110).

Trichlorvinyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton $C_{11}H_9O_2Cl_3$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CO·CCl:CCl_2. *B.* Aus Trichloracrylsäurechlorid und Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BÖESEKEN, DUJARDIN, *R.* **32**, 108). — Krystalle (aus Äther). F: 58°. Die Schmelze ist dunkelgelb. D^{58}: 1,3202. n_D^{58}: 1,5726. — Wird durch Alkalien in Trichloräthylen und 4-Äthoxy-benzoesäure gespalten (B., D., *R.* **32**, 110).

3. *2-Oxy-1-[α-formyl-vinyl]-benzol, γ-Oxo-β-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-α-formyl-styrol* $C_9H_8O_2$ = HO·C_6H_4·C(:CH_2)·CHO.

3.5-Dibrom-2-oxy-α-formyl-styrol $C_9H_6O_2Br_2$ = HO·$C_6H_2Br_2$·C(:CH_2)·CHO ist die desmotrope Form der als 5.7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-cumaran $C_6H_2Br_2$<$\frac{C(:CH_2)}{O}$>CH·OH (Syst. No. 2385) formulierten Verbindung.

4. *5-Oxy-1-oxo-hydrinden, 5-Oxy-hydrindon-(1)* $C_9H_8O_2$ = HO·C_6H_3<$\frac{CO}{CH_2}$>CH_2. *B.* Aus α-Brom-propionsäurephenylester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—150°, neben 7-Oxy-hydrindon-(1) und 2-Methyl-cumaranon-(3) (v. AUWERS, HILLIGER, *B.* **49**, 2413). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 183°. Weniger löslich als 7-Oxy-hydrindon-(1).

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = C_9H_8O:N·NH·CO·NH_2. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 223° (nach vorheriger Bräunung) (v. AUWERS, HILLIGER, *B.* **49**, 2413).

5. *7-Oxy-1-oxo-hydrinden, 7-Oxy-hydrindon-(1)* $C_9H_8O_2$ = HO·C_6H_3<$\frac{CO}{CH_2}$>CH_2. *B.* Aus α-Brom-propionsäurephenylester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—150°, neben 5-Oxy-hydrindon-(1) und 2-Methyl-cumaranon-(3) (v. AUWERS, HILLIGER, *B.* **49**, 2412). In geringer Menge aus 3-Oxy-hydrozimtsäure bei der Destillation oder bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° (KNAKE, SALKOWSKI, *B.* **49**, 2106; v. AU., H., *B.* **49**, 2410). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111° (K., S.; v. AU., H.). Kp_{20}: 144° (v. AU., H.). Sublimiert (v. AU., H.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. AU., H.). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Petroläther (v. AU., H.) und in kaltem Wasser (K., S.). — Gibt mit Bromwasser einen Niederschlag (K., S.). Wird von siedender konzentrierter Kalilauge nicht angegriffen (K., S.). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine violette Färbung (v. AU., H.).

7-Acetoxy-hydrindon-(1) $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 < {CO \atop CH_2} > CH_2$. Krystalle (aus Äther). F: 78° (KNAKE, SALKOWSKI, *B.* **49**, 2106).

7-Oxy-hydrindon-(1)-semicarbazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_9H_8O\!:\!N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Mikrokrystallinisch. F: 243° (Zers.) (KNAKE, SALKOWSKI, *B.* **49**, 2107), 241° (Zers.) (nach vorherigem Erweichen) (v. AUWERS, HILLIGER, *B.* **49**, 2412).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-butylen, 2-Oxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Methyl-[2-methoxy-styryl]-keton, 2-Methoxy-benzalaceton $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-benzalaceton und Dimethylsulfat in Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **413**, 279). — Schiefwinklige farblose Prismen; die Schmelze ist gelblich. F: 48—50°. Kp_{30}: 180—182°. $D_4^{61,0}$: 1,0538. $n_\alpha^{61,4}$: 1,5753; $n_D^{61,4}$: 1,586; $n_\beta^{61,4}$: 1,6164. Sehr leicht löslich.

2. ***3-Oxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-α-butylen, 3-Oxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Methyl-[3-methoxy-styryl]-keton, 3-Methoxy-benzalaceton $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Aceton in Natronlauge (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 332). — Kp_8: 173°. — Liefert mit Brom in Äther + Eisessig 6-Brom-3-methoxy-benzalacetondibromid. – Gibt ein bei 116—117° schmelzendes Phenylhydrazon.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot C(CH_3)\!:\!N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 333).

Methyl-[6.α (oder 6.β)-dibrom-3-methoxy-styryl]-keton $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH\!:\!CBr \cdot CO \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CBr\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-3-methoxy-benzalacetondibromid beim Kochen mit Pyridin (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure.

3. ***4-Oxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen, 4-Oxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Methoxy-benzalaceton, Anisalaceton $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 131)*. Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Essigester, Alkohol und Wasser 4-Methoxy-benzylaceton und β.η-Dioxo-δ.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-octan (LAW, *Soc.* **101**, 1031). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb und wird auf Zusatz von Salpetersäure hellgelb (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908).

3-Nitro-4-methoxy-benzalaceton, [3-Nitro-anisal]-aceton $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 132)*. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb (REDDELIEN, *B.* **45**, 2905).

4. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-α-butenyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-α-butylen, α-Oxy-β-acetyl-styrol, [α-Oxy-benzal]-aceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-β-butenyl-benzol*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH\!:\!C(OH) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Benzoylaceton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, S. 366.

[α-Methoxy-benzal]-aceton $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)\!:\!CH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. **β-Methoxy-α-benzoyl-α-propylen** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH\!:\!C(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus Benzoylaceton beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (AUWERS, *B.* **45**, 996). — Kp_{16}: 154—155°; $D_4^{15,4}$: 1,0682 (AU., *B.* **45**, 996). $n_\alpha^{16,0}$: 1,5530; $n_D^{16,0}$: 1,560; $n_\beta^{16,0}$: 1,5781; $n_\gamma^{16,0}$: 1,5962 (v. AU., *A.* **415**, 227).

5. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3-allyl-benzol, 2-Oxy-3-allyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH\!:\!CH_2$. *B.* Aus Salicylaldehydallyläther beim Erhitzen auf 220—230° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 96, 100). — Süßlich gewürzartig riechendes Öl. Kp_{755}: 245,5—246°; Kp_{11}: 111°. D^{15}: 1,098. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine dunkelblauviolette Färbung. — $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$. Olivbraune Nadeln (aus Alkohol oder CCl_4). F: 181°.

---

[1]) Ist vielleicht als ein Gemisch der beiden Isomeren aufzufassen (CLAISEN, *B.* **59**, 151).

Leicht löslich in Chloroform mit dunkelolivgrüner Farbe. — $Fe(C_{10}H_9O_2)_3$. Schwarze Krystalle. F: 110—111°. Die Lösung in Alkohol ist dunkelrot und wird auf Zusatz von Salzsäure erst rotviolett, dann blauviolett.

2-Methoxy-3-allyl-benzaldehyd $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-allyl-benzaldehyd bei der Einw. von Methylhalogenid und Kaliumcarbonat in Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 101). — Kp_9: 128°. — Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 2-Methoxy-3-allyl-benzoesäure.

2-Allyloxy-3-allyl-benzaldehyd $C_{13}H_{14}O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-allyl-benzaldehyd beim Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 102). — Kp_{11}: 145—147°. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° 2.6-Diallyl-phenol (Hauptprodukt) und 2-Oxy-3.5-diallyl-benzaldehyd.

2-Oxy-3-allyl-benzaldoxim $C_{10}H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle (aus Benzin). F: 79° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 99). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid 2-Oxy-3-allyl-benzaldoximacetat und das Hydrochlorid des 2-Oxy-3-allyl-benzaldoxims. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine tief dunkelblaue Färbung.

2-Oxy-3-allyl-benzaldoximacetat $C_{12}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln und Prismen (aus Benzin). F: 58° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 100). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Essigsäure ab. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelblaue Färbung.

6. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3-allyl-benzol, 4-Oxy-3-allyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyloxy-benzaldehyd beim Erhitzen auf 260—270° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 107). — Blättchen (aus Benzol + Benzin oder aus Ameisensäure + Wasser). F: 66°. Kp_9: 179°. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

4-Allyloxy-3-allyl-benzaldehyd $C_{13}H_{14}O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-allyl-benzaldehyd beim Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 107). — Kp_{10}: 164°. — Oxydiert sich beim Aufbewahren an der Luft. Liefert beim Erhitzen auf 250° 4-Oxy-3.5-diallyl-benzaldehyd.

7. ***γ-Oxo-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-4-methyl-α-formyl-styrol*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CHO$.

3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-α-formyl-styrol $C_{10}H_8O_2Br_2 = HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CHO$ ist die desmotrope Form der als 5.7-Dibrom-2-oxy-6-methyl-3-methylen-cumaran $CH_3\cdot C_6HBr_2{<}{\overset{C(:CH_2)}{\underset{O}{}}}{>}CH\cdot OH$ (Syst. No. 2385) formulierten Verbindung.

3.5.ω.ω-Tetrabrom-2-oxy-4-methyl-α-formyl-styrol $C_{10}H_6O_2Br_4 = HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot C(:CBr_2)\cdot CHO$ ist die desmotrope Form der als 5.7-Dibrom-2-oxy-6-methyl-3-dibrommethylen-cumaran $CH_3\cdot C_6HBr_2{<}{\overset{C(:CBr_2)}{\underset{O}{}}}{>}CH\cdot OH$ (Syst. No. 2385) formulierten Verbindung.

8. ***2-Oxy-1-oxo-2-methyl-hydrinden, 2-Oxy-2-methyl-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4{<}{\overset{CO}{\underset{CH_2}{}}}{>}C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-2-methyl-hydrindon-(1) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KISHNER, Ж. **46**, 1423; *C.* **1915 I**, 1114). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder aus Äther). F: 57°. — Beim Eindampfen mit alkoh. Alkalilauge entsteht ein in Wasser mit blauer Farbe lösliches Salz.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_9(OH):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 169° (KISHNER, Ж. **46**, 1424; *C.* **1915 I**, 1114).

9. ***6-Oxy-1-oxo-2-methyl-hydrinden, 6-Oxy-2-methyl-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_3{<}{\overset{CO}{\underset{CH_2}{}}}{>}CH\cdot CH_3$.

6-Methoxy-2-methyl-hydrindon-(1) $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3{<}{\overset{CO}{\underset{CH_2}{}}}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-α-methyl-hydrozimtsäurechlorid durch Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 112). — Kp_{10}: 148°. $D_4^{16,9}$: 1,1188. $n_\alpha^{16,9}$: 1,5531; $n_D^{16,9}$: 1,559; $n_\beta^{16,9}$: 1,5753. — Liefert ein bei 163—164° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 215—216° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 113).

10. ***7-Oxy-1-oxo-4-methyl-hydrinden, 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2 = \frac{HO}{CH_3}>C_6H_2<\frac{CO}{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-p-tolylester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° (AUWERS, *B.* **44**, 3695). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln in der Wärme, mäßig löslich in heißem Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Liefert ein bei 183° schmelzendes Phenylhydrazon.

7-Methoxy-4-methyl-hydrindon-(1) $C_{11}H_{12}O_2 = \frac{CH_3\cdot O}{CH_3}>C_6H_2<\frac{CO}{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1) und Dimethylsulfat in Natronlauge (AUWERS, *B.* **44**, 3696). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin.

7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = HO\cdot C_9H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: oberhalb 280°; schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (AUWERS, *B.* **44**, 3696).

7-Methoxy-4-methyl-hydrindon-(1)-semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_9H_6(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 220—224° (je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens); schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (AUWERS, *B.* **44**, 3697).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***γ-Oxy-β-benzoyl-β-butylen*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot OH$ oder ***α-Oxy-γ-oxo-β-methyl-α-phenyl-α-butylen*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH):C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ ist die Enolform des α-Methyl-α-benzoyl-acetons (S. 369).

2. ***4-Oxy-3-oxo-1.7-dimethyl-hydrinden, 7-Oxy-3.4-dimethyl-hydrindon-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2 = \frac{HO}{CH_3}>C_6H_2<\frac{CH(CH_3)}{CO}>CH_2$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-p-tolylester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° (AUWERS, *B.* **44**, 3698). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—54°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in heißem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = HO\cdot(CH_3)_2C_9H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 217°; schwer löslich in heißem Methanol (AUWERS, *B.* **44**, 3698).

3. ***7-Oxy-1-oxo-2.4-dimethyl-hydrinden, 7-Oxy-2.4-dimethyl-hydrindon-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2 = \frac{HO}{CH_3}>C_6H_2<\frac{CO}{CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-p-tolylester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° (AUWERS, *B.* **44**, 3697). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = HO\cdot(CH_3)_2C_9H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 230° bis 232°; wenig löslich; färbt sich beim Aufbewahren am Licht citronengelb (AUWERS, *B.* **44**, 3698).

4. β-Oxy-γ-benzoyl-β-amylen $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5):C(CH_3)\cdot OH$ oder β-Oxo-γ-[α-oxy-benzal]-pentan $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH):C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$

ist die Enolform des α-Äthyl-α-benzoyl-acetons, S. 369.

5. 1-Methyl-4-[2-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(3) $C_{14}H_{18}O_2$ =

$HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-4-[2-oxy-benzal]-cyclohexanon-(3) bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißer Natronlauge oder besser mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (BORSCHE, GEYER, *B.* **47**, 1159). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 138°. — Gibt bei der Destillation mit Zinkchlorid unter 15—20 mm Druck 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthen (Syst. No. 2368).

6. [γ-Methyl-n-amyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-ζ-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-octylen $C_{15}H_{20}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

[γ-Methyl-n-amyl]-[4-methoxy-styryl]-keton $C_{16}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus akt.-Amyl-aceton und Anisaldehyd in alkoh. Natronlauge (WILD, *A.* **414**, 119). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 55°. $[\alpha]_D^{20}$: +8,62° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion: W.

b) Inaktive Form. F: 93° (WILD, *A.* **414**, 119).

7. γ-Oxo-α-cyclohexyl-α-[4-oxy-phenyl]-butan, [4-Oxy-α-cyclohexyl-benzyl]-aceton $C_{16}H_{22}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot HC\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2$.

[α-Cyclohexyl-anisyl]-aceton $C_{17}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot HC\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Aus Anisalaceton und Cyclohexylmagnesiumbromid (KOHLER, BURNLEY, *Am.* **43**, 415). — Zähes Öl. Kp_{18}: 218°.

8. n-Nonyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-dodecylen, α-n-Octyl-α'-[4-oxy-benzal]-aceton $C_{18}H_{26}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

n-Nonyl-[4-methoxy-styryl]-keton, α-n-Octyl-α'-anisal-aceton $C_{19}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und Methyl-n-nonyl-keton in alkoh. Natronlauge (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1864). — Blättchen. F: 63°.

Semicarbazon $C_{20}H_{31}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 114° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1864).

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. 1-Oxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin, 1-Methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{C(CH_3)(OH) \cdot CO \atop CH=\!=\!=CH}$ (*S. 139*). *B.* Aus 1-Methyl-naphthol-(2) bei mehrjährigem Aufbewahren im Dunkeln unter Luftzutritt, schneller in Benzollösung (FRIES, *B.* **47**, 1193).

6-Brom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin, 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_3Br\langle{C(CH_3)(OH) \cdot CO \atop CH=\!=\!=CH}$ (*S. 140*). *B.* In geringer Menge bei mehrjährigem Aufbewahren von 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) im Dunkeln unter Luftzutritt (FRIES, *B.* **47**, 1194).

2. ε-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-hexadien, 4-Oxy-cinnamalaceton $C_{12}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Methoxy-cinnamalaceton $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd und überschüssigem Aceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PFEIFFER, *A.* **412**, 327). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 107—108,5°. — Gibt mit 4-Methoxy-zimtaldehyd α.α'-Bis-[4-methoxy-cinnamal]-aceton.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$.

1. *γ-Oxo-ε-methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α.δ-hexadien, α-Isopropyliden-α'-[2-oxy-benzal]-aceton* $C_{13}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-benzaldehyd und Mesityloxyd beim Kochen mit Zinkchlorid in Alkohol (GHOSH, *Soc.* **115**, 298). — Krystalle (durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure). — Die Lösung in Kalilauge ist orangerot.

2. *γ-Oxo-ε-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.δ-hexadien, α-Isopropyliden-α'-[4-oxy-benzal]-aceton* $C_{13}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und Mesityloxyd beim Kochen mit Zinkchlorid in Alkohol (GHOSH, *Soc.* **115**, 298). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. — Färbt chromgebeizte Wolle gelb.

α-Isopropyliden-α'-[4-methoxy-benzal]-aceton $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Nitroso-α.α-dimethyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-γ-piperidon beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Ausschluß von Sauerstoff (EVANS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1676). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 56°.

3. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3.5-diallyl-benzol, 2-Oxy-3.5-diallyl-benzaldehyd*** $C_{13}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2-Allyloxy-3-allyl-benzaldehyd, neben 2.6-Diallyl-phenol (Hauptprodukt) (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 105). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 138—143°. — Gibt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung. Die Lösung in Natronlauge ist gelb.

Semicarbazon $C_{14}H_{17}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154—156° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 105).

4. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3.5-diallyl-benzol, 4-Oxy-3.5-diallyl-benzaldehyd*** $C_{13}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Allyloxy-3-allyl-benzaldehyd beim Erhitzen auf 250° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 108). — Nadeln (aus Benzin oder Essigsäure). F: 67,5°. Kp_{10}: 185—190°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser.

4-Allyloxy-3.5-diallyl-benzaldehyd $C_{16}H_{18}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-diallyl-benzaldehyd und Allylbromid beim Kochen mit Kaliumcarbonat in Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 107). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Oxydiert sich beim Aufbewahren an der Luft. Gibt beim Erhitzen oberhalb 170° 2.4.6-Triallyl-phenol.

5. ***1-Benzoyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)*** $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C{<}{C(OH) \cdot CH_2 \atop CH_2 — CH_2}{>}CH_2$ ist desmotrop mit 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2), S. 380.

Acetat $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C{<}{C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \atop CH_2 — CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 175° (BAUER, *A. ch.* [9] 1, 418). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 197—200°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Essigester und 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2).

4. **1-Methyl-4-[2-oxy-benzal]-cyclohexanon-(3)** $C_{14}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, GEYER, *A.* **393**, 40). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 153°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger löslich in Äther und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißer Natronlauge oder besser mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol 1-Methyl-4-[2-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(3) (B., G., *B.* **47**, 1159). Liefert in Äther oder Eisessig beim Einleiten von Chlorwasserstoff 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthoxoniumchlorid (Syst. No. 2386) (BORSCHE, GEYER, *A.* **393**, 46). Gibt bei der Destillation mit Zinkchlorid unter 12—15 mm Druck 3-Methyl-xanthen und andere Produkte (B., G., *B.* **47**, 1157). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung (B., G., *A.* **393**, 40). — Das Natriumsalz ist rot (B., G., *A.* **393**, 46).

Über eine isomere Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$ s. bei der Pseudobase der 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthoxoniumsalze, Syst. No. 2386.

1-Methyl-4-[5-chlor-2-oxy-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{14}H_{15}O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CH:C{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylaldehyd und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, *A.* **411**, 46). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Benzol). F: 153°. — Liefert in Salzsäure + Eisessig auf Zusatz von Eisenchlorid das Eisenchlorid-Doppelsalz des 7-Chlor-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthoxoniumchlorids (Syst. No. 2386).

5. **1-Methyl-4-[6-oxy-3-methyl-benzal]-cyclohexanon-(3)** $C_{15}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:C{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, *A.* **411**, 45). — Gelbe Nadeln (aus Methanol), Prismen (aus Benzol). F: 142°. — Liefert in Salzsäure + Eisessig auf Zusatz von Eisenchlorid das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.6-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-xanthoxoniumchlorids (Syst. No. 2386).

6. **1.1.2.5-Tetramethyl-2-[4-oxy-cinnamoyl]-cyclopentan** $C_{18}H_{24}O_2$ =

$$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot (CH_3)C\begin{cases} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{cases}.$$

1.1.2.5-Tetramethyl-2-[4-methoxy-cinnamoyl]-cyclopentan $C_{19}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot (CH_3)C\begin{cases} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{cases}$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus Anisaldehyd und rechtsdrehendem 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (RUPE, KLOPFENBURG, *Helv.* **2**, 373). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 54°. $Kp_{10,5}$: 234—237°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +63,43° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., K.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$.

1. *2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)* $C_{11}H_8O_2$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ *(S. 143)*. Zur *Darstellung* aus β-Naphthol und Blausäure vgl. MANCHOT, *A.* **388**, 112; SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2096. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 2 Mol 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 1 Mol β-Hydrindon bei 0° erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2688) (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 563). Kondensiert sich mit Desoxybenzoin in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu Diphenyl-naphthopyroxoniumchlorid $C_{25}H_{17}OCl$ (Syst. No. 2395) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 43; SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* **115**, 823). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumsulfit-Lösung und Ammoniak auf 145° β-Naphthylamin (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2099). — Liefert ein bei 205—208° (Zers.) schmelzendes Phenylhydrazon und ein bei 194—195° (Zers.) schmelzendes p-Brom-phenylhydrazon (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 437). — 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) färbt Wolle gelb an (SA., B., *B.* **44**, 2093).

$$C_{10}H_6\begin{cases} CH:C\begin{cases} C_6H_4 \\ C \end{cases}C:CH \\ \text{———} O \text{———} \quad \text{———} O \text{———} \end{cases}C_{10}H_6$$

$C_{11}H_8O_2 + HBr$. Gelb (GOMBERG, CONE, *A.* **376**, 236). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_8O_2 + C_6H_3O_6N_3$. Braune Nadeln. F: 137° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1345).

2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{12}H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ *(S. 145)*. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (BARGER, STARLING, *Soc.* **99**, 2031). — F: 84°. Kp_{18}: 205°. — Kondensiert sich mit Essigester in Gegenwart von feinverteiltem Natrium zu β-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester.

2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_{12}O_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ *(S. 145)*. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1), Diäthylsulfat und wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2097). Zur Bildung aus Äthyl-β-naphthyl-äther und Blausäure vgl. MANCHOT, *A.* **388**, 122. — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113° (M.), 111° (S., B.). — Liefert ein bei 91° schmelzendes Phenylhydrazon (S., B.).

2.2′.2″-Trioxy-hydronaphthamid $C_{33}H_{24}O_3N_2$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH(N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH)_2$(?). *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid und Blausäure versetzte Lösung von β-Naphthol in wasserfreiem Äther (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2096). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 312°. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure in 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Ammoniak gespalten.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-oxim $C_{11}H_9O_2N$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot OH$.

a) Höherschmelzende Form *(vgl. S. 146)*. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) beim Kochen mit Hydroxylamin und wäßrig-alkoholischer Kalilauge, neben der niedrigerschmelzenden Form (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 439). — Lachsfarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158—160°. Leichter löslich in Alkohol als die niedrigerschmelzende Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150° (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 439).

Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin, Azin des 2-Methoxy-naphthaldehyds-(1) $C_{24}H_{20}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 146)*. Entwickelt beim Erhitzen auf ca. 360° Ammoniak und Stickstoff (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **11**, 21).

[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin $C_{24}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus dem Azin des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 438). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 183—185°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon $C_{12}H_{11}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 217—218° und schmilzt von 240° an unter Zersetzung (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 438). Löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Äther, unlöslich in CCl_4, Ligroin und Chloroform.

2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon $C_{14}H_{15}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 214—215°; löslich in heißem Methanol, sonst schwer löslich (SACHS, BRIGL, *B.* 44, 2097).

2. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 4-Oxy-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ *(S. 146)*. Gibt bei der Kalischmelze bei 250° 4-Oxy-naphthoesäure-(1) (HELLER, *B.* 45, 675).

4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ *(S. 147)*. *B.* Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten Lösung von Methyl-α-naphthyl-äther und Blausäure in wasserfreiem Äther mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts (MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* 1919 III, 789). Aus 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (M., P.). — Kp_{25}: 210°. — Liefert ein bei 113° schmelzendes Phenylhydrazon.

4-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ *(S. 147)*. *B.* Aus 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) beim Kochen mit Diäthylsulfat und verd. Kalilauge (KAMM, MCCLUGAGE, LANDSTROM, *Am. Soc.* 39, 1247). — F: 72°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1).

4-Acetoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. F: 110° (KAMM, MCCLUGAGE, LANDSTROM, *Am. Soc.* 39, 1247).

3. ***3-Oxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-methid-(4)*** bezw. ***3.4-Dioxo-1-methyl-3.4-dihydro-naphthalin, 4-Methyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{11}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:CH_2)\cdot CH}_{CO\text{——}\overset{\shortparallel}{C}\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3):CH}_{CO\text{——}CO}$. *B.* Aus 3-Oxy-4-oxo-1-dicarbäthoxymethylen-1.4-dihydro-naphthalin beim Erhitzen mit Pyridin (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 593). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 248—250° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Oxalsäure (D., N.; HERZIG, *B.* 47, 954; *A.* 432, 113). Bei der Destillation mit Zinkstaub erhält man Naphthalin (D., N.). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid 3-Acetoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin; behandelt man 3-Oxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, so erhält man 4.1¹-Dioxy-3-acetoxy-1-methyl-naphthalin (D., N.). — Die Lösung in wäßrigem oder alkoholischem Alkali ist blau und wird beim Ansäuern rot (D., N.).

3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:CH_2)\cdot CH}_{CO\text{——}\overset{\shortparallel}{C}\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Oxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin und Diazomethan in Äther (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 595). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2-Methoxy-1.4-methylen-naphthalin. Gibt in Eisessig bei Zusatz von verd. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser 4.1¹-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-naphthalin. Liefert mit Chlorameisensäureäthylester in alkalischer Lösung 2-Methoxy-1.4-[carbäthoxy-oxymethylen]-naphthalin (?) (Ergw. Bd. VI, S. 484). — Liefert ein bei ca. 254—257° (Zers.) schmelzendes Phenylhydrazon.

Verbindung mit 4.1¹-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-naphthalin $C_{12}H_{10}O_2 + C_{12}H_{12}O_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin und 4.1¹-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-naphthalin in Äther (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 596). — Braune Prismen (aus Äther). F: 219° (Zers.).

3-Acetoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(:CH_2)\cdot CH}_{CO\text{——}\overset{\shortparallel}{C}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin mit Acetanhydrid (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 594). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigester). F: 212—213° (Zers.). — Gibt in Eisessig auf Zusatz von verd. Schwefelsäure 4.1¹-Dioxy-3-acetoxy-1-methyl-naphthalin. — Liefert ein bei ca. 278—281° (Zers.) schmelzendes Phenylhydrazon.

4. ***1-Oxy-2¹-oxo-2-methyl-naphthalin, 1-Oxy-naphthaldehyd-(2)*** $C_{11}H_8O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CHO *(S. 148)*. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2), 1-Acetoxy-naphthoesäure-(2) oder 4-Sulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 (WEIL, *B.* **44**, 3058; W., OSTERMEIER, *B.* **54**, 3218; W., HEERDT, *B.* **55**, 227). Aus 4-Sulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Borsäure in Gegenwart von p-Toluidin (W., H.). — Oxydiert sich beim Aufbewahren (W., O.). Liefert bei der Kondensation mit Dimethylanilin und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Bleidioxyd einen blauen Farbstoff (W., H., *B.* **55**, 230).

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2) $C_{11}H_7O_2Cl$ = HO·$C_{10}H_5$Cl·CHO. *B.* Aus 4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von $NaHSO_3$ (WEIL, *B.* **44**, 3061; W., HEERDT, *B.* **55**, 228). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (W.). — Liefert beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_2Cl_2$ (s. u.) (W., H., *B.* **55**, 229). — Gibt ein bei 153° schmelzendes Phenylhydrazon; (W.; W., H.). — $NaC_{11}H_6O_2Cl$. Gelbe Blättchen (W.; W., H.).

Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_2Cl_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2) beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 229). — Gelb. Unzersetzt löslich in Alkohol. — Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit Wasser, Säuren oder Alkalien in Ammoniak und 4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2).

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-oxim $C_{11}H_8O_2NCl$ = HO·$C_{10}H_5$Cl·CH:N·OH. Nadeln. F: 184° (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 229), 194° (WEIL, *B.* **44**, 3061).

Azin des 4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyds-(2) $C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = HO·$C_{10}H_5$Cl·CH:N·N:CH·$C_{10}H_5$Cl·OH. Gelbe Nadeln. F: 179° (WEIL, *B.* **44**, 3061; W., HEERDT, *B.* **55**, 229).

4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2) $C_{11}H_7O_2Br$ = HO·$C_{10}H_5$Br·CHO. *B.* Aus 4-Brom-1-oxy-naphthoesäure-(2) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von $NaHSO_3$ (WEIL, *B.* **44**, 3060; W., HEERDT, *B.* **55**, 228). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (W.). Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (W.). — Beim Sättigen der äther. Lösung mit Ammoniak erhält man eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_2Br_2$ (s. u.) (W., H.). — Gibt ein bei 159° schmelzendes Phenylhydrazon (W.; W., H.).

Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_2Br_2$. *B.* Beim Sättigen der äther. Lösung von 4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2) mit Ammoniak (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 228). — Gelbe Krystalle. F: 126°. — Zersetzt sich sehr schnell.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-naphthalin, 2-Oxy-1-acetyl-naphthalin, Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 1-Acetyl-naphthol-(2), 1-Aceto-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CO·CH_3. Zur Konstitution vgl. FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **58**, 2835. — *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-äther, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Benzol (WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3225). Aus Methyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton und Aluminiumchlorid in Benzol (W., B., *B.* **47**, 3230). — Blätter (aus Petroläther). F: 64—65° (W., B.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (W., B.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phthalsäure (W., B.). Die ammoniakalische Lösung färbt sich beim Aufbewahren schwarz (W., B.). Gibt mit Hydrazinhydrat in siedender Essigsäure 3-Methyl-4.5-benzo-indazol (W., B.; vgl. F., SCH.). — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen (W., B.).

2-Methoxy-1-acetyl-naphthalin, Methyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{13}H_{12}O_2$ = CH_3·O·$C_{10}H_6$·CO·CH_3. Diese Konstitution kommt der *S. 152* als Methyl-[β-methoxy-naphthyl-(x)]-keton beschriebenen Verbindung zu (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **58**, 2835). — Zur *Bildung* aus Methyl-β-naphthyl-äther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 vgl. WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3229. — F: 57,5—58° (W., B.). — Gibt bei der Einw. von $AlCl_3$ in Benzol 1-Aceto-naphthol-(2) und x.x-Diaceto-naphthol-(2) (W., B.).

2-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin, Methyl-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{14}H_{14}O_2$ = C_2H_5·O·$C_{10}H_6$·CO·CH_3. Diese Konstitution kommt der *S. 152* als Methyl-[β-äthoxy-naphthyl-(x)]-keton beschriebenen Verbindung zu (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **58**, 2835; vgl. WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3224).

2. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-naphthalin, 4-Oxy-1-acetyl-naphthalin, Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Acetyl-naphthol-(1), 4-Aceto-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CO·CH_3. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther beim Behandeln mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 oder Benzol (WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3222). Aus Methyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton bei Einw. von $AlCl_3$ in Benzol (W., B., *B.* **47**, 3228). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig und Toluol). F: 198°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung Phthalsäure. — Gibt ein bei 133° schmelzendes Phenylhydrazon.

4-Methoxy-1-acetyl-naphthalin, Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 148)*. F: 67° (MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 605). — Bei der Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man 4-Methoxy-1-glycyl-naphthalin.

4-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin, Methyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 148)*. Zur *Bildung* aus Äthyl-α-naphthyl-äther, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid vgl. WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3222; KAMM, MCCLUGAGE, LANDSTROM, *Am. Soc.* **39**, 1245. — F: 78—79° (W., B.). Kp_{66}: 254—256° (K., McC., L.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (K., McC., L.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung den Äthyläther der [4-Oxy-naphthoyl-(1)]-ameisensäure (K., McC., L.). Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel unter Umlagerung 2-Acetyl-naphthol-(1) (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3534; W., B., *B.* **47**, 3223); bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Benzol erhält man 4-Oxy-1-acetyl-naphthalin und 4-Oxy-1.3-diacetyl-naphthalin (W., B., *B.* **47**, 3228).

Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxim $C_{12}H_{11}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-1-acetyl-naphthalin und alkoh. Hydroxylaminlösung (WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3228). — Lichtempfindliche Krystalle (aus Toluol). F: 164°.

4-Oxy-1-chloracetyl-naphthalin (?), Chlormethyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton (?), 4-Chloracetyl-naphthol-(1) (?) $C_{12}H_9O_2Cl = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Methoxy-1-chloracetyl-naphthalin (?) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* **1919** III, 789). — F: 130°.

4-Methoxy-1-chloracetyl-naphthalin (?), Chlormethyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (?) $C_{13}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2 (JOHANNSSEN, Dissertation [Rostock 1898], S. 23; MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* **1919** III, 789). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (J.), 70° (M., P.). Verflüchtigt sich beim Erwärmen (J.). Löslich in Benzol, Äther und Chloroform (J.; M., P.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° 4-Oxy-1-chloracetyl-naphthalin (?) (M., P.).

4-Äthoxy-1-chloracetyl-naphthalin (?), Chlormethyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton (?) $C_{14}H_{13}O_2Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2 (JOHANNSSEN, Dissertation [Rostock, 1898], S. 23; MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* **1919** III, 789). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (J.), 98° (M., P.).

3. ***1-Oxy-2¹-oxo-2-äthyl-naphthalin, 1-Oxy-2-acetyl-naphthalin, Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Acetyl-naphthol-(1), 2-Aceto-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 149)*. *B.* Beim Kochen von α-Naphthol mit Essigsäureanhydrid und Eisessig in Gegenwart von Zinkchlorid (WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3219). Aus 6-Methyl-4-methylen-[naphtho-1'.2':2.3-pyran] bei der Kalischmelze (GHOSH, *Soc.* **107**, 742). — Existiert anscheinend in zwei Formen: gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol), F: 103°; gelbe Nadeln (aus Benzol und Ligroin), F: 98°; die beiden Modifikationen lagern sich beim Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln wechselseitig ineinander um (W., BR.; TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 429). Die niedrigerschmelzende Form ist leichter löslich (T., B.). — Kondensiert sich mit Ameisensäureester zu 7.8-Benzo-chromon (PFEIFFER, GRIMMER, *B.* **50**, 922).

Oxalsäure-bis-[2-acetyl-naphthyl-(1)]-ester $C_{26}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-2-acetyl-naphthalin und Oxalylchlorid in Pyridin unter Kühlung (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* **37**, 2719). — Blätter (aus Benzol). F: 197°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Methanol, Alkohol und Äther.

Azin des 1-Oxy-2-acetyl-naphthalins $C_{24}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3){:}N \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Hellorangefarbene Krystalle (aus Anilin). Zersetzt sich bei hoher Temperatur (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 431). Löslich in siedendem Anilin, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird von verd. Säuren und verd. Natronlauge in der Siedehitze nicht angegriffen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Erwärmen farblos.

{α-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-äthyliden}-{α-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthyliden}-hydrazin $C_{26}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3){:}N \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 431). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 169—170°.

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon $C_{13}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliches Pulver. F: 245—250° (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 432). Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine tiefgrüne Färbung.

4-Brom-1-acetoxy-2-acetyl-naphthalin, Methyl-[4-brom-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, Acetat des 4-Brom-2-acetyl-naphthols-(1) $C_{14}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 150)*. F: 95—96° (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 433). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge.

Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-ketoxim $C_{12}H_{10}O_2NBr = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 189—190° (Zers.) (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 434). — Färbt sich beim Aufbewahren am Sonnenlicht tiefbraun. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung. Liefert ein wenig lösliches grünes Natriumsalz.

Azin des Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-ketons $C_{24}H_{18}O_2N_2Br_2 = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Anilin). Zersetzt sich bei hoher Temperatur (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 435). Löslich in heißem Anilin, sehr wenig löslich in Chloroform und CCl_4, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Unlöslich in verd. Natronlauge. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine scharlachrote Lösung, die beim Erwärmen farblos wird.

Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon $C_{13}H_{12}O_2N_3Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbliches amorphes Pulver. Zersetzt sich bei hoher Temperatur (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 434). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird von siedender verdünnter Salzsäure nicht angegriffen. Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung. Liefert mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

4-Nitro-1-oxy-2-acetyl-naphthalin, Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_9O_4N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 150)*. *B.* Bei 10—15-stdg. Aufbewahren von 2-Aceto-naphthol-(1) mit 30—50%iger Salpetersäure (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 435). — Liefert ein bei 222—223° (Zers.) schmelzendes Phenylhydrazon und ein bei 257—258° (Zers.) schmelzendes p-Brom-phenylhydrazon.

4. ***6-Oxy-2¹-oxo-2-äthyl-naphthalin, 6-Oxy-2-acetyl-naphthalin, Methyl-[6-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 6-Acetyl-naphthol-(2), 6-Aceto-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von β-Naphthylacetat mit Eisessig und Zinkchlorid auf 150—160° (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3231). — Prismen (aus Benzol). F: 171°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Trimellitsäure. — Die Alkalisalze sind gelb.

Azin des 6-Oxy-2-acetyl-naphthalins $C_{24}H_{20}O_2N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von 6-Aceto-naphthol-(2) mit Hydrazinhydrat (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3232). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 295°. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Essigsäure + Schwefelsäure die Ausgangsmaterialien.

5. ***Methyl-[β-oxy-naphthyl-(x)]-keton, x-Acetyl-naphthol-(2), x-Aceto-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, Methyl-[x-acetyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 152)*. Ist als Methyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (S. 566) erkannt worden (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2835; vgl. WITT, BRAUN, *B.* 47, 3229).

Methyl-[β-äthoxy-naphthyl-(x)]-keton, Äthyl-[x-acetyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 152)*. Ist als Methyl-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton (S. 566) zu formulieren (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2835; vgl. WITT, BRAUN, *B.* 47, 3224).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$.

1. ***1.5-Dimethyl-2-[2-oxy-benzal]-cyclohexen-(4)-on-(3)*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CO\text{———}CH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, GEYER, *A.* 393, 41). — Dunkelgelbe Tafeln (aus Methanol). F: 179°.

2. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-n-amyl-naphthalin, Äthyl-[β-oxy-β-naphthyl-(1)-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α-naphthyl-(1)-pentan*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2-Chlor-1¹-oxy-1³-oxo-1-n-amyl-naphthalin, α-Oxy-γ-oxo-α-[2-chlor-naphthyl-(1)]-pentan $C_{15}H_{15}O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-naphthaldehyd-(1) und Methyläthylketon in schwach alkal. wäßr.-alkoh. Lösung (SACHS, BRIGL, *B.* 44, 2105). — Krystalle (aus Alkohol), schiefwinkelige Doppelpyramiden (aus Ligroin). F: 124°. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischen Alkalien Äthyl-{β-[2-chlor-naphthyl-(1)]-vinyl}-keton.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***Phenyl-[2-oxy-phenyl]-keton, o-Benzoyl-phenol, 2-Oxy-benzophenon, o-Oxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 155)*. Hellgelbe Nadeln. F: 40° (PFEIFFER, *B.* 44, 2658).

Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_3Sn$. *B.* Aus 2-Oxy-benzophenon und Zinntetrachlorid in siedendem wasserfreiem Benzol (PFEIFFER, *B.* 44, 2658). — Hellgelbe Blättchen mit 0,5 C_6H_6. F: ca. 250°. Löslich in Chloroform mit gelber Farbe, etwas löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Benzol, Alkohol und Eisessig in der Kälte. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-keton, o-Benzoyl-anisol, 2-Methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 156)*. *B.* In geringer Menge aus 2-Oxy-benzophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 99). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

[2.4-Dinitro-phenyl]-[2-benzoyl-phenyl]-sulfid, 2-[2.4-Dinitro-phenylmercapto]-benzophenon $C_{19}H_{12}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-[2.4-Dinitro-phenylmercapto]-benzoesäure beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol (MAYER, *B.* 43, 593). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 155—156°.

2. ***Phenyl-[3-oxy-phenyl]-keton, m-Benzoyl-phenol, 3-Oxy-benzophenon, m-Oxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-keton, m-Benzoyl-anisol, 3-Methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 158)*. *B.* Aus 3-Oxy-benzophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 100). — F: 44°. Kp_{17}: 201°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

3. ***Phenyl-[4-oxy-phenyl]-keton, p-Benzoyl-phenol, 4-Oxy-benzophenon, p-Oxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 158)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf 75° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Alkalilauge, neben Benzoesäurephenylester (HELLER, *B.* 46, 1502). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure p-Benzyl-phenol (CLEMMENSEN, *B.* 47, 682).

S. 158, Z. 14 v. u. statt „carbonsäure-(2)" lies „carbonsäure-(3)".

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Benzoyl-anisol, 4-Methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 159)*. Zur Bildung aus Benzoylchlorid und Anisol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 vgl. PETERSON, *Am.* 46, 335. — F: 62° (P.; COHEN, *R.* 38, 121), 67—68° (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 397). Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* 37, 157. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol 4-Methoxy-benzhydrol und *a.a'*-Diphenyl-*a.a'*-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol (C., *R.* 38, 121; BÖESEKEN, C., *C.* 1915 I, 1376). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol erhält man 4-Methoxy-benzhydrol (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1213; ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 430). Wird durch Alkohol im Sonnenlicht zu *a.a'*-Diphenyl-*a.a'*-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol reduziert (B., C., *Akad. Amsterdam Versl.* 23 [1914/15], 775). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* 384, 100. — $C_{14}H_{12}O_2 + HClO_4$. Sehr zerfließliche gelbbraune Krystalle (PFEIFFER, *A.* 412, 316).

Phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Benzoyl-phenetol, 4-Äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 159)*. Liefert mit Methylmagnesiumjodid *a*-Phenyl-*a*-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen; reagiert analog mit Äthylmagnesiumjodid und Benzylmagnesiumchlorid (BUSIGNIES, *C. r.* 151, 516).

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketimid, 4-Methoxy-benzophenonimid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man ein Gemisch aus 4-Methoxy-benzophenon und Phosphorpentachlorid auf 140—160° erhitzt, das entstandene Phosphoroxychlorid durch Vakuumdestillation entfernt und den Rückstand mit Urethan bei 160° behandelt (PETERSON, *Am.* 46, 336). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Schmilzt oberhalb 170° (Zers.). Liefert bei der Einw. von warmem Wasser 4-Methoxy-benzophenon und Ammoniumchlorid. Gibt bei der Einw. von Alkalihypochlorit in wäßr. Lösung zwei stereoisomere 4-Methoxy-benzophenonchlorimide (S. 570).

4-Methoxy-benzophenonchlorimid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot C(:NCl)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, entsprechend den Formeln $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ Cl\cdot N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ N\cdot Cl \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus dem Hydrochlorid des 4-Methoxy-benzophenonimids bei der Einw. von Alkalihypochlorit in wäßr. Lösung; man erhält die reine α-Form durch Krystallisation aus Chloroform + Ligroin (PETERSON, *Am.* **46**, 337; vgl. STIEGLITZ, P., *B.* **43**, 787). — Sechsseitige Plättchen (aus Ligroin). F: 90° (P.). — Liefert mit Chlorwasserstoff in Ligroin das Hydrochlorid des 4-Methoxy-benzophenonimids zurück (P., *Am.* **46**, 336).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* s. bei der α-Form. — Krystalle (aus Ligroin). F: 54° (PETERSON, *Am.* **46**, 338). — Liefert mit Chlorwasserstoff in Ligroin das Hydrochlorid des 4-Methoxy-benzophenonimids zurück (P., *Am.* **46**, 336).

β-p-Methoxy-benzophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (*S. 160*). *B.* Aus α-p-Methoxy-benzophenonoxim bei Bestrahlung der alkoh. Lösung mit ultraviolettem Licht (STOERMER, *B.* **44**, 667). — F: 116—117°.

α-p-Methoxy-benzophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (*S. 161*). F: 146—147° (STOERMER, *B.* **44**, 667). — Gibt in alkoh. Lösung bei Belichtung mit ultraviolettem Licht β-p-Methoxy-benzophenon-oxim.

[2-Chlor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, 2′-Chlor-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid, Anisol und Aluminiumchlorid in CS_2 unter Kühlung (PETERSON, *Am.* **46**, 344). — Kp_{50}: 250°.

[4-Chlor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, 4′-Chlor-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylchlorid, Anisol und Aluminiumchlorid in CS_2 bei 0° (PETERSON, *Am.* **46**, 339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

4′-Chlor-4-methoxy-benzophenonchlorimid $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot C(:NCl)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, entsprechend den Formeln $\begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ Cl\cdot N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ N\cdot Cl \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Entsteht neben der β-Form, wenn man 4′-Chlor-4-methoxy-benzophenon mit Phosphorpentachlorid auf 160° erhitzt, das entstandene Phosphoroxychlorid durch Vakuumdestillation entfernt, den Rückstand in Chloroform löst, die Chloroform-Lösung mit Ammoniak sättigt, filtriert, das Filtrat mit Chlorwasserstoff sättigt und auf das entstandene, unreine Hydrochlorid des 4′-Chlor-4-methoxy-benzophenonimids Alkalihypochlorit in wäßr. Lösung einwirken läßt; man trennt die beiden Isomeren durch Krystallisation aus Ligroin (PETERSON, *Am.* **46**, 340). — Platten (aus Ligroin). F: 94,5°. — Sättigt man die Lösung in Chloroform mit Chlorwasserstoff und behandelt das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser, so erhält man 4′-Chlor-4-methoxy-benzophenon.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. Bildung s. o. bei der α-Form. — Krystalle (aus Ligroin). F: 65° (P.). — Sättigt man die Lösung in Chloroform mit Chlorwasserstoff und behandelt das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser, so erhält man 4′-Chlor-4-methoxy-benzophenon.

[4-Brom-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 4′-Brom-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten durch Diazotieren von 4′-Brom-4-amino-benzophenon mit $NaNO_2$ in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und darauffolgendes Verkochen (MONTAGNE, *C.* **1917** II, 289). — Nadeln (aus Benzol). F: 191°.

[4-Brom-phenyl]-[4-äthoxy-phenyl]-keton, 4′-Brom-4-äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch Diazotieren von 4′-Brom-4-amino-benzophenon mit $NaNO_2$ in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und darauffolgendes Verkochen (MONTAGNE, *C.* **1917** II, 289). Aus 4-Brom-benzoylchlorid, Phenetol und Aluminiumchlorid in CS_2 bei 60° (M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

Phenyl-[3-jod-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Jod-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{11}O_2I = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Jod-anisol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2 (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 301). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°.

Phenyl-[3-jodoso-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Jodoso-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{11}O_3I = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(IO)\cdot O\cdot CH_3$ und Salze vom Typus $C_{14}H_{11}O_2\cdot IAc_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 3-Jod-4-methoxy-benzophenon in Chloroform + Ligroin und Einw. von Sodalösung auf das entstandene Jodidchlorid (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 302). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 108°. Unlöslich in den

üblichen Lösungsmitteln. — Chlorid $C_{14}H_{11}O_2 \cdot ICl_2$. Hellgelbe Schuppen. Zersetzt sich bei 123°. Leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in Äther, Ligroin und Eisessig. — Acetat $C_{14}H_{11}O_2 \cdot I(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 163°.

Phenyl-[3-jodo-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Jodo-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{11}O_4I = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(IO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid des 3-Jodoso-4-methoxy-benzophenons (s. o.) und überschüssiger konzentrierter Natriumhypochlorit-Lösung unter Zusatz von Eisessig (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 303). — Weißes Pulver. Verpufft bei 190°. Unlöslich in Wasser und Eisessig.

Phenyl-[6-methoxy-3-benzoyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_3I = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot I(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man das Chlorid des 3-Jodoso-4-methoxy-benzophenons (s. o.) mit Quecksilberdiphenyl in Wasser behandelt (WILLGERODT, BURKHARD, *A.* **389**, 304). — $C_{20}H_{16}O_2I \cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 181°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{20}H_{16}O_2I \cdot Br$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{16}O_2I \cdot I$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — $[C_{20}H_{16}O_2I]_2Cr_2O_7$. Orangefarbener Niederschlag. Zersetzt sich bei 167°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. — $2C_{20}H_{16}O_2I \cdot Cl + PtCl_4$. Schmutziggelbes Pulver. Zersetzt sich bei 194°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Phenyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzophenon beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 200° (BORSCHE, *B.* **50**, 1354). — Gelbbraune Krystalle (aus Methanol). F: 120—121°.

2.2'-Dinitro-4.4'-dibenzoyl-diphenylsulfid $C_{26}H_{16}O_6N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzophenon beim Kochen mit Kaliumxanthogenat und Natriumacetat in Alkohol (MARON, FOX, *B.* **47**, 2783). — Krystalle (aus Benzol und CS_2). F: 174—175°. Sehr wenig löslich in Eisessig, CS_2 und Benzol, unlöslich in Alkohol.

2.2'-Dinitro-4.4'-bis-[4-chlor-benzoyl]-diphenylsulfid $C_{26}H_{14}O_6N_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon beim Erhitzen mit Kaliumxanthogenat und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (MARON, FOX, *B.* **47**, 2783). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205—206°. Schwer löslich in Eisessig, CS_2 und Benzol, unlöslich in Alkohol.

4. ***4-Oxy-1-oxo-perinaphthindan***[1]) $C_{13}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: OC, CH_2, CH_2, OH]

4-Methoxy-1-oxo-perinaphthindan, 4-Methoxy-perinaphthindanon-(1) $C_{14}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von P_2O_5 auf β-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure in Benzol auf dem Wasserbad (BARGER, STARLING, *Soc.* **99**, 2033). — Gelbe Prismen (aus Benzol und Petroläther). F: 135°. Kp_{12}: 210°.

[Formel: OC, CH_2, CH_2, $O \cdot CH_3$]

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***[4-Oxy-phenyl]-benzyl-keton, p-Phenacetyl-phenol, 4-Oxy-desoxybenzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-keton, p-Phenacetyl-anisol, 4-Methoxy-desoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 166)*. *B.* Aus α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenglykoldiacetat in Alkohol beim Kochen mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* **50**, 415). Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glykolsäure und $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig auf dem Wasserbad (J.). — Blätter (aus Methanol oder Benzol + Ligroin). F: 77°.

[4-Methoxy-phenyl]-[2.4-dinitro-benzyl]-keton, 2'.4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin $C_{15}H_{12}O_6N_2 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenacetylchlorid und Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in CS_2 (PFEIFFER, *A.* **412**, 304). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 101—103°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Löst sich in alkoh. Kalilauge und in alkoh. Ammoniak mit violetter, in Anilin mit orangegelber, in Dimethylanilin und in geschmolzenem Diphenylamin mit orangeroter Farbe. Gibt mit Anilin eine additionelle Verbindung.

---

[1]) Bezifferung des Perinaphthindans s. S. 391 Anm. 1.

2. ***Phenyl-[α-oxy-benzyl]-keton, Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Stellungsbezeichnung in den von „Benzoin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

$$\langle 4' \; 3' \; 2' \; 1' \; 5' \; 6' \rangle - \overset{ms}{CH}(OH) \cdot CO - \langle 1 \; 2 \; 3 \; 4 \; 5 \; 6 \rangle$$

a) ***l-Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 167)*. *B.* Entsteht vielleicht in geringer Menge bei der Einw. von gärender Hefe auf Benzil (NEUBERG, NORD, *B.* **52**, 2251, 2254). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid rechtsdrehendes α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-propan, reagiert analog mit Äthylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 477). Bei der Einw. von Thionylchlorid bildet sich inaktives Desylchlorid (MC K., W., *Soc.* **97**, 481).

[l-Benzoin]-methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 167)*. *B.* Aus linksdrehendem α-Methoxy-phenylessigsäureamid beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid (MC KENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* **105**, 1587).

b) ***dl-Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 167)*. *B.* Bei der Einw. von gärender Hefe auf Benzil (NEUBERG, NORD, *B.* **52**, 2253). — Krystallographisches: GAUBERT, *C.* **1910 I**, 1000. D^{134}: 1,0790 (VANSTONE, *Soc.* **103**, 1837). Adsorption von Benzoin aus Aceton-Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 172. Bei 20—25° lösen 100 g Wasser 0,03 g, 100 g Pyridin 20 g Benzoin (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 18,5° 3,06 g Benzoin (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Thermische Analyse der binären Systeme mit Dibenzyl (Eutektikum bei 50,2° und 5,5 Mol.-% Benzoin): V., *Soc.* **103**, 1834; mit Benzil: Eutektikum bei 84,0° und 17,8 Mol.-% Benzoin (V.); Eutektikum bei 86° und 20 Mol.-% Benzoin (BENRATH, *J. pr.* [2] **87**, 421). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzanilid, Benzylanilin, Benzalanilin, Hydrazobenzol und Azobenzol: V. Elektrische Leitfähigkeit in wäßrig-alkoholischer Natronlauge: HÄGGLUND, *C.* **1911 II**, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 229. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure Dibenzyl (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 683). Kondensiert sich mit Pinakolin bei Gegenwart von Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol zu ω-Desyl-pinakolin (BOON, *Soc.* **97**, 1258). — Geht im Kaninchen-Organismus in o-Benzyl-benzoesäure über (SIEBURG, HARLOFF, *H.* **108**, 200). — Verhalten gegenüber FEHLINGscher Lösung und anderen Zucker-Reagenzien: MILIUS, SCHOORL, *R.* **36**, 360; *C.* **1916 II**, 896.

S. 172, Z. 27 v. o. statt „3638" lies „2638".

Benzilbenzoin $C_{42}H_{32}O_6 = C_{14}H_{12}O_2 + 2C_{14}H_{10}O_2$ *(S. 173)*. Ist als α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzoyl-äthylenglykol (Syst. No. 815) aufzufassen (COHEN, *C.* **1916 II**, 480).

Benzoinmethyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 174)*. F: 49°; Kp_{15}: 188—189° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 113). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

Essigsäuredesylester, Benzoinacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 174)*. *B.* Aus Benzoin, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure in der Kälte (FRANCIS, KEANE, *Soc.* **99**, 346). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei 0° oder von Kaliumnitrat, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei —15° 4'(?)-Nitro-benzoinacetat.

Oxalsäuredidesylester, Benzoinoxalat $C_{30}H_{22}O_6 = [C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO-]_2$.
a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Benzoin in Pyridin unter Kühlung; man extrahiert mit Alkohol, in dem nur die niedrigerschmelzende Form löslich ist (MC COMBIE, PARKES, *Soc.* **105**, 1689; vgl. ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 430). — Krystallpulver (aus Toluol oder Xylol). F: 250° (MC C., P.). Schwer löslich in Xylol, Chlorbenzol und Toluol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (MC C., P.). — Wird durch siedendes Pyridin gespalten (MC C., P.).
b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Krystallpulver (aus Alkohol oder Xylol). F: 208° (MC COMBIE, PARKES, *Soc.* **105**, 1689). 500 cm^3 heißen Alkohols lösen ca. 1 g. Ziemlich löslich in Xylol, schwer in Chlorbenzol und Toluol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedendes Pyridin gespalten.

Kohlensäure-äthylester-desylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoin und Chlorameisensäureäthylester auf dem Wasserbad (MC COMBIE, PARKES, *Soc.* **105**, 1689). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. — Wird durch alkoh. Kalilauge gespalten.

Kohlensäuredidesylester, Benzoincarbonat $C_{29}H_{22}O_5 = [C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot O]_2CO$. *B.* Aus Benzoin in Pyridin und Phosgen in Toluol unter Kühlung (MC COMBIE, PARKES, *Soc.* **105**, 1689). — Pulver (aus Alkohol). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch alkoh. Kalilauge oder verd. Säuren gespalten.

Desylnitrat, Benzoinnitrat $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei langsamem Zusatz von Kaliumnitrat zu einer Lösung des α- oder β-Diacetats des α.α'-Dioxy-

stilbens in Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei —15° (FRANCIS, KEANE, *Soc.* 99, 348). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. Sehr wenig löslich in Äther und Petroläther. — Beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure entsteht Benzil.

α-Benzoinoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 175).* Zersetzt sich beim Erhitzen auf 240° im CO_2-Strom unter Bildung von Benzonitril, Benzaldehyd und Lophin (Syst. No. 3492) (KÖTZ, WUNSTORF, *J. pr.* [2] 88, 527).

Benzoin-methyläther-oxim $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 176).* Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Natriumamalgam und Alkohol + Essigsäure β-Methoxy-α.β-diphenyl-äthylamin (IRVINE, FYFE, *Soc.* 105, 1653).

4.4'-Dijod-benzoin $C_{14}H_{10}O_2I_2 = C_6H_4I\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4I$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 4-Jod-benzaldehyd in wenig Methanol bei 40—50° mit einer konz. Kaliumcyanid-Lösung (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] 86, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit Chlor in Chloroform ein sehr unbeständiges Jodidchlorid. Reduziert FEHLINGsche Lösung.

4'(?)-Nitro-desylacetat, 4'(?)-Nitro-benzoinacetat $C_{16}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoinacetat bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei 0° oder bei der Einw. von Kaliumnitrat, konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid bei —15° (FRANCIS, KEANE, *Soc.* 99, 346). — Fast farblose Blättchen (aus 90%/$_0$igem Alkohol). F: 125° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther und Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure Essigsäure, Benzoesäure und 4-Nitro-benzoesäure (F., K.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° Essigsäure, 4-Nitro-benzil und 4-Nitro-benzoesäure (F., *Soc.* 111, 1042). Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure erhält man 4-Nitro-benzil und 2.5-Diphenyl-3.4-bis-[4-nitro-phenyl]-furan(?) (F.). Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,40) 4-Nitro-benzil (F., K.). Wird von Alkalien in wäßriger oder alkoholischer Lösung zersetzt (F., K.).

4' (oder 4)-Nitroso-4 (oder 4') nitro-benzoin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO$ oder $ON\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Hiermit desmotrop ist 4'-Nitroso-4-nitro-α.α'-dioxy-stilben $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH):C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO$, Ergw. Bd. VI, S. 499.

3. ***Phenyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

Azin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$. Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 259—260° (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 269).

4. ***[2-Oxy-phenyl]-p-tolyl-keton, 2-p-Toluyl-phenol, 2'-Oxy-4-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[2.4-Dinitro-phenyl]-[2-p-toluyl-phenyl]-sulfid, 2'-[2.4-Dinitro-phenyl-mercapto]-4-methyl-benzophenon $C_{20}H_{14}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Phosphorpentachlorid, Aluminiumchlorid und Toluol (MAYER, *B.* 43, 594). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

5. ***x-Benzoyl-o-kresol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ *(S. 178).* *B.* Beim Behandeln von o-Brom-toluol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (HELLER, *B.* 46, 1501). Aus o-Kresol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (H.). — Fast farblose Krystalle (aus Eisessig); gelbe Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 173°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, heißem Benzol, heißem Chloroform und heißem Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 178).* Nadeln (aus Ligroin). F: 68—69°; leicht löslich (HELLER, *B.* 46, 1502).

6. ***x-Benzoyl-m-kresol vom Schmelzpunkt 129°*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ *(S. 179).* *B.* Aus m-Kresol bei der Einw. von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, neben x-Benzoyl-m-kresol vom Schmelzpunkt 63° und m-Tolyl-benzoat (HELLER, *B.* 46, 1503). — Nadeln (aus Benzol). F: 129°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin.

7. ***x-Benzoyl-m-kresol vom Schmelzpunkt 63°*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus m-Kresol bei der Einw. von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, neben x-Benzoyl-m-kresol vom Schmelzpunkt 129° und m-Tolyl-benzoat (HELLER, *B.* 46, 1503). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig und heißem Ligroin. — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***[2-Oxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-ω-benzyl-acetophenon, 2-Oxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-propan, 5-Chlor-α.β-dibrom-2-oxy-β-phenyl-propiophenon, 5′-Chlor-2′-oxy-chalkon-dibromid $C_{15}H_{11}O_2ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 5′-Chlor-2′-oxy-chalkon und Brom in Chloroform (KUNCKELL, *B.* **44**, 3656). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

2. ***[4-Oxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-ω-benzyl-acetophenon, 4-Oxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, 4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenon, 4-Methoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (JÖRLANDER, *B.* **50**, 411) oder mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1474). Aus α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Gegenwart von Platinchlorid (J.). — Blätter (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 97° (J.; PF., N.). Leicht löslich in Äther und Eisessig, fast unlöslich in Wasser (PF., N.). — Liefert mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung sehr geringe Mengen 4-Methoxy-ω-isonitroso-ω-benzyl-acetophenon (J.). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenon-sulfonsäure-(3?) (PF., N.).

4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenonoxim $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1475).

3. ***Phenyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-[2-Oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 180)*. *B.* Aus ω-Salicylal-acetophenon bei der Reduktion mit Wasserstoff in Methanol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, GEYER, *B.* **47**, 1160) oder in Äther bei Gegenwart von Platinschwarz (BARGELLINI, BINI, *G.* **41** II, 441). — Gibt bei der Destillation mit Zinkchlorid unter vermindertem Druck 2-Phenyl-chroman (Bo., G.).

Semicarbazon $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Nadeln (aus Benzol). F: 174—175° (BARGELLINI, BINI, *G.* **41** II, 442).

4. ***Phenyl-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-phenyl-γ-[3-oxy-phenyl]-propan, ω-[3-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-[3-Oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propan, ω-Brom-ω-[6.α-dibrom-3-methoxy-benzyl]-acetophenon, α.β-Dibrom-β-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propiophenon, 6-Brom-3-methoxy-chalkon-dibromid $C_{16}H_{13}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-[3-Methoxy-benzal]-acetophenon und Brom in Eisessig (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 336). — Krystalle (aus Eisessig). F: 140°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure. Beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung erhält man β (oder γ)-Brom-γ (oder β)-äthoxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propan. Bei der Einw. von siedendem Pyridin entsteht 6.α(oder 6.β)-Dibrom-3-methoxy-chalkon.

5. ***Phenyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, ω-[4-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-[4-Oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Phenyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Anisyl-acetophenon, β-[4-Methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisal-acetophenon bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1473) oder Äther (BARGELLINI, BINI, *G.* **41** II, 443) oder bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1709). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 55°; F: 59—60° (BA., BI.), 68° (PF., N.). Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther und Wasser (BA., BI.). — Färbt sich beim Aufbewahren am Licht gelb (BA., BI.). Einw. von Brom in Chloroform: K., C. Liefert mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ω-[4-Meth-

oxy-3(?)-sulfo-benzyl]-acetophenon (PF., N.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (BA., BI.; PF., N.).

ω-Anisyl-acetophenon-semicarbazon $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 118—120° (BARGELLINI, BINI, G. 41 II, 444).

6. ***Phenyl-[α-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, β-Oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-Oxy-ω-benzyl-acetophenon, α-Oxy-β-phenyl-propiophenon, Benzyl-benzoyl-carbinol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

a) ***In Aceton rechtsdrehendes Benzyl-benzoyl-carbinol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid beim Kochen mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* 105, 1590). — Prismen (aus Petroläther). F: 75,5—76,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. $[\alpha]_D^{17,5}$: +12,6° (in Aceton; c = 1,2), $[\alpha]_D^{18,1}$: —19,3° (in Alkohol; c = 5). Wird durch Natriumäthylat allmählich racemisiert. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure: McK., M., R.

b) ***Inaktives Benzyl-benzoyl-carbinol, dl-Benzyl-benzoyl-carbinol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-α-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* 105, 1589). — Nadeln (aus Wasser). F: 65—66°. — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid α.β-Dioxy-α.α.γ-triphenyl-propan. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure: McK., M., R.

Phenyl-[β-chlor-α-oxy-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon, [α-Chlor-3-nitro-benzyl]-benzoyl-carbinol $C_{15}H_{12}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von α-[3-Nitro-phenyl]-β-benzoyl-äthylenoxyd in CCl_4 + Chloroform oder in Eisessig (BODFORSS, *B.* 49, 2808). — Prismen. F: 100—100,5°. Leicht löslich. — Geht bei 68—69° unter ca. 17 mm Druck in Phenyl-[3-nitro-benzyl]-glyoxal über. Gibt bei der Einw. von alkoh. Alkali das Ausgangsmaterial zurück. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat erhält man 4-Oxy-3-phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-pyrazol; statt dessen entstand einmal 5-Hydrazino-3-phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-pyrazol(?) (B., *B.* 51, 207). Gibt mit Semicarbazid 4-Oxy-3-phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1-carbaminyl-4.5-dihydro-pyrazol (B., *B.* 51, 207). Liefert bei kurzem Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol ein bei 104° (Zers.) schmelzendes Phenylhydrazon, bei längerem Kochen 4-Oxy-1.3-diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-pyrazol (B., *B.* 51, 207). — $C_{15}H_{12}O_4NCl + CCl_4$. Prismen (aus CCl_4). Verwittert an der Luft (B., *B.* 49, 2809). — $C_{15}H_{12}O_4NCl + 3C_2H_6O$. Prismen (aus Alkohol). Verwittert an der Luft (B., *B.* 49, 2809). — $C_{15}H_{12}O_4NCl + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Eisessig). Verwittert an der Luft (B., *B.* 49, 2809).

7. ***Phenyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-Oxy-β-phenyl-propiophenon, Phenyl-phenacyl-carbinol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

β-Chlor-γ-oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-Chlor-ω-[α-oxy-benzyl]-acetophenon, α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propiophenon $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd (WIDMAN, *B.* 49, 479, 2780). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Benzol. — Gibt mit Natriumäthylat-Lösung das Ausgangsmaterial zurück. Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol 5-Oxy-3.5-diphenyl-4.5-dihydro-isoxazol (Syst. No. 4226).

8. ***o-Tolyl-[α-oxy-benzyl]-keton, α-Oxy-β-oxo-α-phenyl-β-o-tolyl-äthan, 2-Methyl-benzoin*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus inaktivem Mandelsäureamid beim Kochen mit überschüssigem o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* 105, 1586). — F: 108—109°.

9. ***p-Tolyl-[α-oxy-benzyl]-keton, α-Oxy-β-oxo-α-phenyl-β-p-tolyl-äthan, 4-Methyl-benzoin*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus inakt. Mandelsäureamid beim Kochen mit überschüssigem p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* 105, 1585). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 108—109°. Leicht löslich in Methanol, Äther, Benzol und CCl_4. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte.

10. ***x-Benzoyl-p-xylenol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$.

x-Brom-x-benzoyl-p-xylenol $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 184).*

S. 184, Zeile 3 v. u. statt „$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$“ lies „$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot OH$“.

4. **p-Tolyl-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-keton, 4.4'-Dimethyl-benzoin, p-Toluoin** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 186)*. Liefert mit Hydrazinhydrat p-Toluoinhydrazon und Tetra-p-tolyl-pyrazin (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 230).

p-Toluoinhydrazon $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoin beim Kochen mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. — Liefert beim Erhitzen auf 185° Tetra-p-tolyl-pyrazin und p-Tolyl-p-toluyl-ketazin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die bald in Braunschwarz übergeht.

5. **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, ω.ω-Dimethyl-ω-[4-oxy-benzyl]-acetophenon, α-Methyl-α-[4-oxy-benzyl]-propiophenon*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

ω.ω-Dimethyl-ω-anisyl-acetophenon $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisylchlorid und der Natriumverbindung des Isopropylphenylketons in Äther oder Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 23; *A. ch.* [8] **28**, 403). — Kp_{15}: 222—224°. — Gibt beim Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol α.α-Dimethyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäureamid (H., B., *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 23).

2. ***Phenyl-[β-oxy-β-phenyl-butyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-pentan, ω-[α-Oxy-α-phenyl-propyl]-acetophenon, β-Oxy-β-phenyl-valerophenon*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_6H_5$.

Phenyl-[β-äthoxy-β-phenyl-butyl]-keton, γ-Äthoxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-pentan, ω-[α-Äthoxy-α-phenyl-propyl]-acetophenon $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon und Äthylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (REYNOLDS, *Am.* **44**, 325). — Kp_{18}: 96°. — Gibt bei Einw. von 2 Mol Semicarbazid das Semicarbazon des Phenyl-[β-semicarbazino-β-phenyl-butyl]-ketons (Syst. No. 2079).

6. **γ-Oxy-α-oxo-β.β-dimethyl-α.γ-diphenyl-butan, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrophenon** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β-Dibenzoyl-propan und Methylmagnesiumjodid (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1493). — Öl. Kp_{55}: 120—125°. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Oxy-oxo-perinaphthinden** $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Perinaphthindandion-(1.3), S. 391.

$C_{10}H_6 < {CO \atop C(OH)} > CH$

Methyläther $C_{14}H_{10}O_2 = C_{10}H_6 < {CO \atop C(O \cdot CH_3)} > CH$. *B.* Aus Perinaphthindandion-(1.3) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ERRERA, *G.* **41** I, 194). — Gelbbraune Tafeln. F: 144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, löslich in Methanol und Benzol. Unlöslich in Alkalien. Ist leicht verseifbar.

Äthyläther $C_{15}H_{12}O_2 = C_{10}H_6 < {CO \atop C(O \cdot C_2H_5)} > CH$. *B.* Aus Perinaphthindandion-(1.3) durch Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure (ERRERA, *G.* **41** I, 196). — Gelbbraune Krystalle. F: 147,5°.

Nitro-oxy-oxo-perinaphthinden I $C_{13}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formeln, ist desmotrop mit 5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3), S. 391.

$O_2N \cdot C_{10}H_5 < {CO \atop C(OH)} > CH$ (NO$_2$ am Ring neben C(OH)) oder (NO$_2$ am Ring neben CO)

Methyläther $C_{14}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_5 < {CO \atop C(O \cdot CH_3)} > CH$. *B.* Aus 5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung oder besser aus dem Silbersalz des 5-Nitro-perinaphthindandions-(1.3) beim Erhitzen mit Methyljodid (CALDERARO, *G.* **45** II, 132). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 230° und 245°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkalien. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck verseift.

Äthyläther $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{CO}{\underset{C(O\cdot C_2H_5)}{}}{\geq}CH$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes von 5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) mit Äthyljodid (CALDERARO, *G.* **45** II, 133). — Rotbraune Krystalle (aus Benzol). F: 195—197°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkalien.

Acetat $C_{15}H_9O_5N = O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{CO}{\underset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{}}{\geq}CH$. *B.* Durch Kochen von 5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) mit Essigsäureanhydrid (CALDERARO, *G.* **45** II, 134). — Gelbbraune Krystalle (aus Benzol). F: 194—195° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig, löslich in Xylol. Unlöslich in Alkalien.

Nitro-oxy-oxo-peri-naphthinden II $C_{13}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formeln, ist desmotrop mit 6-Nitro-perinaphthindandion-(1.3), S. 392.

[Strukturformeln: $O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{CO}{\underset{C(OH)}{}}{>}CH$ oder $O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{CO}{\underset{C(OH)}{}}{>}CH$]

Äthyläther $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{CO}{\underset{C(O\cdot C_2H_5)}{}}{\geq}CH$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes von 6-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) mit Äthyljodid (CALDERARO, *G.* **46** I, 262). — Gelbbraune Krystalle (aus Xylol). F: 175—176° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig. Unlöslich in Alkalien.

Acetat $C_{15}H_9O_5N = O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{CO}{\underset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{}}{\geq}CH$. *B.* Durch Kochen von 6-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) mit Essigsäureanhydrid (CALDERARO, *G.* **46** I, 263). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol). F: 156—157° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol, löslich in Eisessig und Xylol. Unlöslich in Alkalien.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***3-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 3-Oxy-anthron-(9)*** bezw. ***2.10-Dioxy-anthracen, 3-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. untenstehende Formeln (*S. 189*).

[Strukturformeln: $C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{CH_2}{}}{>}C_6H_3\cdot OH$ bezw. $C_6H_4{<}\overset{C(OH)}{\underset{CH}{}}{>}C_6H_3\cdot OH$]

Das beim Erhitzen mit Glycerin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid entstehende Produkt (BASF, D. R. P. 187495; *C.* **1907** II, 1367; *Frdl.* **9**, 816) ist nicht 3-Oxy-1.9-benzanthron-(10), sondern 2-Oxy-1.9-benzanthron-(10), wie schon im D.R.P. 187495 angenommen wurde (vgl. dazu S. 589).

2. ***1(oder 4)-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1(oder 4)-Oxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.9(oder 1.10)-Dioxy-anthracen, 1(oder 4)-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$ =

[Strukturformeln: 1-Oxy-anthron (OH, CO, CH_2) oder 4-Oxy-anthron (OH, CH_2, CO) bezw. 1.9-Dioxy-anthracen (OH OH) oder 1.10-Dioxy-anthracen (OH, OH)]

(α-Oxy-anthranol, „Erythrooxyanthranol") (*S. 189*). *B.* Durch Reduktion von 1-Oxy-anthrachinon mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 242053; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 532). Durch Einw. von Zink und konz. Salzsäure auf die siedende Eisessig-Lösung von 1-Oxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 301452; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 392) oder 1-Methoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 305886; *C.* **1918** II, 238; *Frdl.* **13**, 393). — F: 133—135° (Höchster Farbw.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Pyridin (Höchster Farbw.). Die gelbe Lösung in verd. Alkalien

[Formeln: I. $C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{CH_2}{}}{>}C{<}\overset{CO}{\underset{CH=CH}{}}{>}C:C{<}\overset{CO}{\underset{NH}{}}{>}C_6H_4$ (mit C ‖ C) II. $C_6H_4{<}\overset{CH_2}{\underset{CO}{}}{>}C{<}\overset{CO}{\underset{CH=CH}{}}{>}C:C{<}\overset{CO}{\underset{NH}{}}{>}C_6H_4$]

färbt sich an der Luft rot (Höchster Farbw.). — Beim Kochen mit Kaliumnitrit in Sodalösung bei Gegenwart von Kaliumferro- (oder ferri-)cyanid bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff entwickeln sich Stickoxyde (BAUDISCH, *B.* **51**, 797). Gibt beim Erwärmen mit Isatin-α-anil und Essigsäureanhydrid Algolblau 3GN (Formel I oder II, Syst. No. 3237) (Höchster Farbw.,

D. R. P. 242053; *C.* 1912 I, 305; *Frdl.* 10, 532; vgl. a. *Frdl.* 10, 457; *Schultz, Tab.* 7. Aufl. [Leipzig 1931], No. 1331); liefert analoge Küpenfarbstoffe mit Dibromisatinchlorid (s. Syst. No. 3237) (Höchster Farbw.) und mit dem α-Anil des Thionaphthenchinons (s. Syst. No. 2502) (Höchster Farbw., D. R. P. 239674; *C.* 1911 II, 1501; *Frdl.* 10, 533).

3. ***10 - Oxy - 9 - oxo - 9.10 - dihydro - anthracen, ms - Oxy - anthron*** bezw. ***9.10 - Dioxy - anthracen, ms - Oxy - anthranol, Anthrahydrochinon*** (β-Oxyanthranol, Oxanthranol) $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH(OH)}{}}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

a) ***Ketoform, Oxanthron*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH(OH)}{}}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. K. H. MEYER, *A.* 379, 43. — *B.* Beim Behandeln von Anthracen in 50%iger Essigsäure mit Chlor oder in verd. Aceton mit Brom (M., *A.* 379, 77; D. R. P. 250075; *C.* 1912 II, 1084; *Frdl.* 10, 572). Durch Erhitzen von 10-Brom-anthron-(9) mit verd. Aceton (M., *A.* 379, 63). Durch Kochen von 10-Brom-anthron-(9) mit Wasser, bis sich das Reaktionsprodukt in Natronlauge löst (M., D. R. P. 250075). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 167° (Zers.) (M., *A.* 379, 64). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Geht beim Schmelzen unter Abspaltung von Wasser in Anthron und Anthrachinon über (M., *A.* 379, 64). Oxanthron bleibt beim Behandeln mit Lösungsmitteln, Brom, Jod oder wäßr. Alkalien in der Kälte unverändert; beim Kochen der konz. Lösung in Toluol oder Eisessig lagert es sich in geringem Maße, beim Behandeln mit siedenden oder alkoholischen Alkalien, alkoh. Salzsäure oder Natriumacetat in Alkohol fast völlig in Anthrahydrochinon um (M., *A.* 379, 45, 64). Oxanthron wird du ch Zinkstaub und Eisessig schon in der Kälte zu Anthranol reduziert (M., *A.* 379, 64). Beim Kochen mit Acetylchlorid in Pyridin erhält man Anthrahydrochinondiacetat (Ergw. Bd. VI, S. 504) (M., *A.* 379, 67). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, schnell in Gelb umschlagender Farbe (M., *A.* 379, 64).

b) ***Enolform, Anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ *(S. 190)*. Zur Konstitution vgl. K. H. MEYER, *A.* 379, 43. — *B.* In geringer Menge beim Belichten der alkoh. Lösung von Anthrachinon mit Sonnenlicht (H. MEYER, ECKERT, *M.* 39, 249). Man behandelt Anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Aluminiumpulver unter Kühlung und gießt die Reaktionsflüssigkeit in Wasser, sobald sie stark dunkel gefärbt ist (ECKERT, POLLAK, *M.* 38, 12). — Zur *Darstellung* vgl. K. H. MEYER, *A.* 379, 60. — Braune Nadeln. F: ca. 180° (K. H. M., *A.* 379, 46). Die alkoh. Lösung ist in der Kälte gelb und fluoresciert grün; beim Kochen wird die Lösung tief gelb (K. H. M.). Löslich in Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol (K. H. M.). Die Lösungen in Alkalien sind in der Kälte hellrot, in der Siedehitze tief dunkelrot (K. H. M.). Anthrahydrochinon ist in seinen roten Alkalisalzen zweibasisch (K. H. M.). — Anthrahydrochinon geht beim Schmelzen unter Abspaltung von Wasser in Anthron und Anthrachinon über (M., *A.* 379, 61). Wandelt sich in alkoh. Salzsäure zu ca. 3% in Oxanthron um; beim Kochen mit alkoh. Salzsäure unter Luftausschluß erhält man Anthrachinon, Anthranol und Dianthron (M., *A.* 379, 61, 65). Wird durch Brom oder Jod sofort zu Anthrachinon oxydiert (M., *A.* 379, 60). Verhalten gegen Alkalinitrit in alkal. Lösung in Gegenwart von Eisensalzen: BAUDISCH, *B.* 52, 39. Das Natriumsalz gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat unter Luftausschluß Anthrahydrochinon-mono- und -dimethyläther und Anthrachinon, mit Diäthylsulfat Anthrahydrochinondiäthyläther, ms-Äthyloxanthranol und Anthrachinon (M., *A.* 379, 47, 67, 70, 72).

10-Methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, ms-Methoxy-anthron bezw. 10-Oxy-9-methoxy-anthracen, ms-Methoxy-anthranol, Anthrahydrochinon-monomethyläther $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH(O\cdot CH_3)}{}}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(O\cdot CH_3)\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

a) **Ketoform, ms-Methoxy-anthron** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH(O\cdot CH_3)}{}}>C_6H_4$ *(S. 190)*. *B.* Man läßt unter Umrühren eine Lösung von 3,6 Tln. Anthracen in 150—200 Tln. Eisessig gleichzeitig mit einer Lösung von 6,4 Tln. Brom in Methanol in ca. 1000 Tle. Methanol einfließen (K. H. MEYER, *A.* 379, 78; D. R. P. 250075; *C.* 1912 II, 1084; *Frdl.* 10, 572). Durch kurzes Kochen von 10-Brom-anthron-(9) mit Methanol (M., *A.* 379, 68). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. — Ist beständig gegen kaltes Alkali. Wird durch warmes Alkali, zum Teil auch durch siedende wäßrig-alkoholische Salzsäure in Anthrahydrochinon-monomethyläther übergeführt.

b) **Enolform, Anthrahydrochinon-monomethyläther** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(O\cdot CH_3)\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Man reduziert Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge

und schüttelt das erhaltene Natriumsalz des Anthrahydrochinons unter Luftausschluß mit Dimethylsulfat (K. H. MEYER, *A.* 379, 67). Durch Behandeln von ms-Methoxy-anthron mit warmem Alkali (M., *A.* 379, 68). — Braune Krystalle (aus Äther). F: 164°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren blaugrün. Mit rotgelber Farbe löslich in kalten Alkalien. — Wird in alkalischer oder benzolischer Lösung leicht durch Luftsauerstoff zu Dimethoxydianthron und Anthrachinon oxydiert. Brom und Jod oxydieren in alkoh. Lösung momentan. Beim Schütteln der gelben alkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid erhält man Anthrahydrochinon-methyläther-acetat (M., *A.* 379, 70).

ms-Acetoxy-anthron $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}{CO \atop CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Behandeln der Eisessig-Lösung von Anthracen mit 2 Mol Bleidioxyd bei 70° (K. H. MEYER, *A.* 379, 76). Durch Kochen von 10-Brom-anthron-(9) mit Eisessig und Kaliumacetat (M., *A.* 379, 66). — Fast farblose Nadeln (aus Benzin). F: 108—109°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Ist gegen Brom, Bleidioxyd in Eisessig usw. in der Kälte beständig. Liefert beim Kochen mit Alkalilauge Anthrahydrochinon.

Anthrahydrochinon-dimethyläther, -diäthyläther, -methylätheracetat und -diacetat s. Ergw. Bd. VI, S. 504.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Phenyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon, Salicylalacetophenon, 2-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 191).* Gibt bei der Hydrierung in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, GEYER, *B.* 47, 1160) oder in Äther in Gegenwart von Platinschwarz (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 440) ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon. Gibt beim Erwärmen mit Zinntetrachlorid in Benzol eine krystallisierte Verbindung $C_{15}H_{12}O_2 + SnCl_4$, die mit Alkali kein unverändertes 2-Oxy-chalkon zurückliefert (PFEIFFER, *A.* 398, 175).

ω-[2-Methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Methoxy-chalkon $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 2-Methoxy-benzaldehyd mit Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben [2-Methoxy-benzal]-diacetophenon (PFEIFFER, *A.* 412, 308; STOBBE, WILSON, *Soc.* 97, 1724 Anm.). Durch Behandeln von ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon mit Dimethylsulfat und Kalilauge (PF., *A.* 412, 307). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther oder aus Ligroin + Äther). F: 64—65° (PF.), 58—59° (ST., W.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin. — Löst sich mit rotgelber Farbe in konz. Schwefelsäure (PF.). — $2C_{16}H_{14}O_2 + SnCl_4$. Rotes krystallinisches Pulver (aus Benzol). Färbt sich beim Erhitzen bräunlich (PF.). F: 135° bis 136° (PF.). Wird an der Luft harzig. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

2. ***Phenyl-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[3-oxy-phenyl]-α-propylen, ω-[3-Oxy-benzal]-acetophenon, 3-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ω-[3-Methoxy-benzal]-acetophenon, 3-Methoxy-chalkon $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] 88, 334; PFEIFFER, *A.* 412, 309). Durch Schütteln von ω-[3-Oxy-benzal]-acetophenon mit Dimethylsulfat und Kalilauge (PF., *A.* 412, 308). — Gelbliche Blättchen oder Tafeln (aus Methanol). F: 65° (B., V.), 64° (PF.). Kp_{12}: 247° (B., V.). Unlöslich in Wasser (B., V.), leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., V.; PF.). — Gibt mit Brom in Eisessig 6-Brom-3-methoxy-chalkondibromid (B., V.). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol 1.3-Diphenyl-5-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolin (B., V.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (PF.). — $2C_{16}H_{14}O_2 + SnCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). Färbt sich beim Erhitzen rot (PF.). F: 100—110° (PF.). Löst sich mit hellgelber Farbe in absol. Alkohol, mit tiefgelber Farbe in siedendem Benzol (PF.). Wird durch Wasser zersetzt (PF.).

β (oder α)-Brom-γ-oxo-γ-phenyl-α-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-α-propylen, 6.α (oder 6.β)-Dibrom-3-methoxy-chalkon $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr{:}CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CBr\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 6-Brom-3-methoxy-chalkondibromid mit Pyridin (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] 88, 336). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton.

3. ***Phenyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, ω-[4-Oxy-benzal]-acetophenon, 4-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenon, Anisalacetophenon, 4-Methoxy-chalkon $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 192). Darst.* Man fügt zu einer Mischung von 110 g Acetophenon, 130 g Anisaldehyd und 35 cm³ 10%iger Natronlauge soviel Alkohol, daß sich alles löst, bewahrt die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden lang im geschlossenen Gefäß auf und wäscht das abgesaugte Rohprodukt mehrmals mit verd. Alkohol (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1702). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 77—78° (BARGELLINI, BINI, *G.* **41** II, 442; PFEIFFER, *A.* **412**, 318). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (BA., BI.) oder in Eisessig (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1473) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1709) ω-[4-Methoxy-benzyl]-acetophenon. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig erhält man unter anderem α.ζ-Dioxo-α.ζ-diphenyl-γ.δ-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan (BA., BI.; vgl. THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 62). Anisalacetophenon gibt mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methoxy-chalkon-sulfonsäure-(3?) (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1470). Beim Erwärmen mit 1 Mol Cyclopentanon in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin erhält man 1-[α-(4-Methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2); in einem Falle wurde außerdem eine Verbindung $C_{32}H_{28}O_4$(?) isoliert (Nadeln; F: 191—192°; schwer löslich in Äther) (STOBBE, STRIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 248). Anisalacetophenon liefert mit Diphenylketen-Chinolin bei 130—140° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre α.α.β-Triphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien und α'.β.β-Triphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-β.γ-dihydro-α-pyron (Syst. No. 2523) (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 278). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., KON, *A.* **384**, 122. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (REDDELIEN, *B.* **45**, 2908) bezw. tiefrot (PF., N.); auf Zusatz von Salpetersäure schlägt die Farbe nach Gelb um (R.). — $C_{16}H_{14}O_2 + HClO_4$. Blauschimmernde, orangerote Nadeln. F: 103—107° (PFEIFFER, *A.* **412**, 318). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Violettfärbung. — $2C_{16}H_{14}O_2 + SnCl_4$. Orangerotes krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: ca. 105—110° (PF., *A.* **412**, 311). Ist sehr veränderlich.

4-Chlor-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 4'-Chlor-4-methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Anisaldehyd mit 4-Chlor-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 253). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 121—122°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit chromgelber Farbe.

ω-[3-Brom-4-methoxy-benzal]-acetophenon, 3-Brom-4-methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 3-Brom-4-methoxy-benzaldehyd mit Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KOHLER, CONANT, *Am. Soc.* **39**, 1703). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. — Gibt mit Brom ein bei 179° schmelzendes Dibromid.

α.β-Dibrom-γ-oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, α.β-Dibrom-4-methoxy-chalkon, [4-Methoxy-phenyl]-benzoyl-acetylendibromid $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzoyl-acetylen und Brom in Chloroform (MANCHOT, *A.* **387**, 285). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 90°.

4. ***[2-Oxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Chlor-2-oxy-ω-benzal-acetophenon, 5'-Chlor-2'-oxy-chalkon $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-2-oxy-acetophenon und Benzaldehyd in Gegenwart von 30%iger Natronlauge (KUNCKELL, *B.* **44**, 3655). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Petroläther und Xylol. Löst sich in verd. Natronlauge mit hellgelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

5. ***[4-Oxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, 4-Oxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 193).* Gibt beim Kochen mit 4-Oxy-acetophenon und Zinkchlorid in Acetanhydrid das Zinkchlorid-Doppelsalz des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-acetoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2428) (DILTHEY, *B.* **52**, 1203).

4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Methoxy-chalkon $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 193). B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit 4-Methoxy-acetophenon in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 123). — F: 105—106° (ST., K.), 107° (PFEIFFER, *A.* **412**, 306). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenon und α.ζ-Dioxo-γ.δ-diphenyl-α.ζ-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan (JÖRLANDER, *B.* **50**, 411). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K. Gibt mit Acetophenon und Eisenchlorid in Essigsäureanhydrid das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diphenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2411) (DILTHEY, *B.* **52**, 1200). Kondensiert sich mit Malonsäure-

dimethylester bezw. -diäthylester in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin zu [α-Phenyl-β-anisoyl-äthyl]-malonsäuredimethylester bezw. -diäthylester (HAHN, ALLBEE, *Am.* **49**, 173). — $C_{16}H_{14}O_2 + HClO_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 63—78° (PFEIFFER, *A.* **412**, 318). — $2C_{16}H_{14}O_2 + SnCl_4$. Gelbe, zum Teil rötliche Krystalle mit 1 C_6H_6 (aus Benzol). F: ca. 105° (PF., *A.* **412**, 306).

4-Phenoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Phenoxy-chalkon $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Zimtsäurechlorid mit Diphenyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 68). — Gelbliche Platten. F: 85°. Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid 4-Phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon.

4-Methoxy-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon, 4-Chlor-4'-methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 4-Methoxy-acetophenon und 4-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Natriummethylat-Lösung (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 254). — Hellgelbe Schuppen (aus Essigester). F: 130—131°. — Ist mit citronengelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

6. ***α-Oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon, β-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Dibenzoylmethan $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, S. 398.

ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon, β-Äthoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 194)*. *B.* Aus ω-Brom-ω-benzal-acetophenon[1]) durch Einw. von Natriumhydroxyd in 95%igem Alkohol oder von Natriumäthylat in absol. Alkohol (ABELL, *Soc.* **101**, 993, 1002). Durch Behandeln von Dibenzoylmethan mit Äthyljodid und Silberoxyd (A., *Soc.* **101**, 992). — Prismen (aus Alkohol). F: 77,5—78° (A.), 78° (SMEDLEY, *Soc.* **97**, 1490). Kp_{30}: 227—230° (A.). Molekular-Refraktion in Chloroform: SM. — Gibt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther γ-Äthoxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-pentan, eine bei 185° und eine bei 205° schmelzende Verbindung $C_{34}H_{32}O_3$ (s. u.) und γ-Oxy-α-äthoxy-α.γ-diphenyl-α-amylen; bei Gegenwart von viel Äther bildet sich an Stelle der letzten Verbindung γ.ε-Diphenyl-β.δ-heptadien (REYNOLDS, *Am.* **44**, 325, 328). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther γ-Äthoxy-α.α.γ-triphenyl-allylalkohol; in Gegenwart von viel Äther erhält man α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allylalkohol (R., *Am.* **44**, 330).

Verbindung $C_{34}H_{32}O_3$.

a) Bei 185° schmelzende Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. — *B.* Neben der bei 205° schmelzenden Form und anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon in Äther (REYNOLDS, *Am.* **44**, 327). Durch Einw. von Lösungsmitteln auf die bei 205° schmelzende Form (R.). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 185°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

b) Bei 205° schmelzende Form. *B.* s. o. — Farblose Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 205° (REYNOLDS, *Am.* **44**, 327). Löslich in Chloroform. — Geht in Lösung in die bei 185° schmelzende Form über.

ω-[3-Nitro-α-methoxy-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-β-methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von [3-Nitro-benzal]-acetophenon-dibromid mit methylalkoholischer Kalilauge (BODFORSS, *B.* **49**, 2805). — Nadeln (aus Methanol). F: 91°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Bis-[α-benzoyl-styryl]-sulfid, Bis-[α-benzal-phenacyl]-sulfid $C_{30}H_{22}O_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* In sehr geringer Menge aus Diphenacylsulfid und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 353). — Krystalle (aus Eisessig). F: 270°.

7. ***2-Oxy-1-oxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Oxy-2-phenyl-hydrindon-(1)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C(OH)\cdot C_6H_5$.

Bis-[1-oxo-2-phenyl-hydrindyl-(2)]-äther $C_{30}H_{22}O_3 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C(C_6H_5)\cdot O\cdot C(C_6H_5)<{CH_2 \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Behandeln von 2-Brom-2-phenyl-hydrindon-(1) mit Soda in heißem verdünntem Aceton (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 110). — Krystallpulver. F: 240°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

---

[1]) Vgl. dazu S. 398, Anm 1.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. *γ-Oxy-α-oxo-α.δ-diphenyl-β-butylen, β-Oxy-γ-phenyl-α-benzoyl-α-propylen* $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α-Phenyl-α'-benzoyl-aceton, S. 401.

β-Methoxy-γ-phenyl-α-[4-brom-benzoyl]-α-propylen $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH:C(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln der bei 131° schmelzenden Form des 3-Nitro-1-phenyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclopropans mit konzentrierter methylalkoholischer Natrium-methylat-Lösung bei 0° (KOHLER, WILLIAMS, *Am. Soc.* 41, 1654). — Nadeln (aus Methanol). F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit wenig Salzsäure in verd. Alkohol 4-Brom-ω-phenacetyl-acetophenon.

2. *9-Oxy-10-oxo-9-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Oxy-ms-äthyl-anthron, ms-Äthyl-oxanthranol* $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4{<}{}^{C(C_2H_5)(OH)}_{CO}{>}C_6H_4$ *(S. 196). B.* Entsteht neben Anthrahydrochinondiäthyläther, wenn man Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert und das entstandene Natriumsalz des Anthrahydrochinons mit Diäthylsulfat schüttelt (K. H. MEYER, *A.* 379, 73). — F: 107°.

5. 9-Oxy-10-oxo-9-propyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Oxy-ms-propyl-anthron, ms-Propyl-oxanthranol $C_{17}H_{16}O_2 = OC{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$

(S. 197). B. Durch Erwärmen von ms-Allyl-oxanthranol mit 6%igem Natriumamalgam in Alkohol (KONDO, *B.* 43, 3184). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160°.

10-Oxy-10-[β.γ-dibrom-propyl]-anthron-(9), ms-[β.γ-Dibrom-propyl]-oxanthranol $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = OC{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus ms-Allyl-oxanthranol und 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (KONDO, *B.* 43, 3185). — Prismen (aus Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (ms-Propargyl-oxanthranol?). *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf ms-[β.γ-Dibrom-propyl]-oxanthranol (KONDO, *B.* 43, 3185). — Schwach gelblich. F: 111°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. — Gibt mit mindestens 2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff Dibrommethylen-anthron (S. 275) und blutrote, sehr unbeständige Krystalle. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung.

6. Derivat eines ε-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-heptylens $C_{19}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_6 \cdot C_6H_5$ mit unbekannter Lage der Doppelbindung.

Anisalcinnamalaceton-tetrabromid $C_{20}H_{18}O_2Br_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_4H_4Br_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 197).* Zur Konstitution vgl. BAUER, DIETERLE, *B.* 44, 2692. — *B.* Aus Anisalcinnamalaceton und 2 Mol Brom in Eisessig + Äther (B., D., *B.* 44, 2694). — Nadeln. F: 155—156°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Alkohol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit Methanol ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien-dibromid.

7. 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopentanol-(5) $C_{20}H_{22}O_2$ =

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot CH(CO \cdot CH_3) \\ C_6H_5 \cdot HC \text{———} CH(OH) \end{matrix} {>} CH \cdot CH_3.$$

1.2.x-Tribrom-1-methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopentanol-(5) $C_{20}H_{19}O_2Br_3 = C_{20}H_{18}OBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)-ol-(5) und 2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (KNOEVENAGEL, *A.* 402, 132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetat des 1.2.x-Tribrom-1-methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopentanols-(5) $C_{22}H_{21}O_3Br_3 = C_{20}H_{18}OBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)-ols-(5) und 2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (KNOEVENAGEL, *A.* 402, 132). — Krystalle (aus Benzol). F: 194° (Zers.).

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. *γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propin, [4-Oxy-phenyl]-benzoyl-acetylen* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C{:}C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propin, [4-Methoxy-phenyl]-benzoyl-acetylen $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C{:}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln der Natriumverbindung von p-Methoxy-phenylacetylen mit Benzoylchlorid in Äther (MANCHOT, *A.* 387, 285). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 81°. $Kp_{12,5}$: 200—220°. — Gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform α.β-Dibrom-4-methoxy-chalkon (S. 580).

2. *γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propin, Phenyl-[4-oxy-benzoyl]-acetylen* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-propin, Phenyl-anisoyl-acetylen $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 199)*. F: 90—91° (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 126). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

3. *3-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-inden, 2-[4-Oxy-phenyl]-inden-(1)-on-(3)* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4{<}{CH \atop CO}{\geq}C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-inden, 2-[4-Methoxy-phenyl]-inden-(1)-on-(3) $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{CH \atop CO}{\geq}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufkochen von α-Oxy-β-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* 50, 414). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 263—265°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Eisessig. Unlöslich in Natronlauge.

4. *3-Oxy-4-formyl-phenanthren, Phenanthrol-(3)-aldehyd-(4)* $C_{15}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrol-(3), Blausäure und Chlorwasserstoff in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (SMITH, *Soc.* 109, 569). — Citronengelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 98° (SM.). Kp_2: 170° (SM.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Petroläther, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Äther (SM.). Leicht löslich in Natronlauge, weniger leicht in Soda und Ammoniak (SM.). — Gibt in Pyridin-Lösung mit Wasserstoffperoxyd und konz. Kalilauge 3.4-Dioxy-phenanthren (BARGER, *Soc.* 113, 219). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt (SM.). Ist mit blutroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure (SM.).

OHC OH

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. *1.3-Diphenyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)* $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} OC-CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C{=}C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.3-Diphenyl-cyclobutandion-(2.4) (S. 424).

2. *2-[4-Oxy-benzal]-indanon-(1), 2-[4-Oxy-benzal]-hydrindon-(1)* $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Anisal-indanon-(1), 2-Anisal-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrindon-(1) oder (in geringerer Ausbeute) aus 1-Oxy-1-methyl-hydrinden und Anisaldehyd in methylalkoholischer Natronlauge (v. BRAUN, *B.* 50, 1660). — F: 143°.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. *Styryl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, α-Benzal-α'-[4-oxy-benzal]-aceton* $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Benzal-α'-anisal-aceton $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 200)*. F: 96,5° (PFEIFFER, *A.* 412, 311). — Liefert beim Erwärmen mit Acetessigsäureäthylester und Piperidin 2-Phenyl-4-[4-methoxy-styryl]-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1442) (BORSCHE, *A.* 375, 175). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot; auf Zusatz von konz. Salpetersäure schlägt die Farbe in Dunkelgelb um

(REDDELIEN, *B.* **45**, 2908). — $C_{18}H_{16}O_2 + HClO_4$. Violette Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (aus Eisessig). F: 123—125° (PF., *A.* **412**, 319). — $2C_{18}H_{16}O_2 + SnCl_4$. Rotes Krystallpulver. Sintert bei 158°; ist bei 172° geschmolzen (PF., *A.* **412**, 311). Löslich in Alkohol mit gelber, in Eisessig mit orangeroter Farbe. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft und beim Kochen mit Wasser.

2. ***ε-Oxo-ε-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien, ω-[4-Oxy-cinnamal]-acetophenon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ε-Oxo-ε-[4-chlor-phenyl]-α-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 4-Chlor-ω-[4-methoxy-cinnamal]-acetophenon $C_{18}H_{15}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd und 4-Chlor-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 255). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 156°. Ziemlich schwer löslich in heißem Essigester. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

3. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 4-Oxy-ω-cinnamal-acetophenon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ε-Oxo-α-phenyl-ε-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 201)*. F: 93° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1865). — Liefert beim Kochen mit Eisenchloridhydrat in Eisessig und Essigsäureanhydrid das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2-Phenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2467) (DILTHEY, *B.* **50**, 1009).

4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon-oxim $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 201)*. Gelbe Nadeln. F: 147° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1865). — Gibt bei der trocknen Destillation 2-Phenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyridin.

4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon-semicarbazon $C_{19}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe körnige Krystalle. F: 189° (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1865).

ε-Oxo-α-[4-chlor-phenyl]-ε-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 4-Methoxy-ω-[4-chlor-cinnamal]-acetophenon $C_{18}H_{15}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-zimtaldehyd und 4-Methoxy-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 255). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 140°. Ziemlich schwer löslich in Methanol. — Löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

4. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH_2 \\ C_6H_5\cdot C:C(OH) \end{matrix}\!\!>\!CO$ ist desmotrop mit 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4), S. 426.

Acetat $C_{19}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC——CH_2 \\ C_6H_5\cdot C:C(O\cdot CO\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 202)*. F: 143—144° (v. LIEBIG, *A.* **405**, 200).

Verbindung des Acetats mit schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_6S = C_{19}H_{16}O_3 + H_2SO_3$ *(S. 202)*. *B.* {Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Dibenzalaceton .... (VORLÄNDER, SCHROEDTER, *B.* **36**, 1491}; v. LIEBIG, *A.* **405**, 194). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 1.2-Diphenyl-cyclopentan vom Schmelzpunkt 46—47°, bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(3) (?) (v. L., *A.* **405**, 209). Das Kaliumsalz gibt beim aufeinanderfolgenden Kochen mit sehr verd. Essigsäure und Soda 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) (v. L., *A.* **405**, 197). — $KC_{19}H_{17}O_6S$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). — $Ca(C_{19}H_{17}O_6S)_2$. Nadeln mit 5 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{19}H_{17}O_6S)_2$. Krystalle mit 4 oder 5 H_2O (aus Wasser). — $Zn(C_{19}H_{17}O_6S)_2$. Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser).

5. ***1-Methyl-2-[2-oxy-benzal]-indanon-(3), 1-Methyl-2-salicylal-indanon-(3), 3-Methyl-2-[2-oxy-benzal]-hydrindon-(1), 3-Methyl-2-salicylal-hydrindon-(1)*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methyl-hydrindon-(1) und Salicylaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3045). — Gelbe Blättchen. F: 172°. — Gibt mit Alkalien eine rotgelbe, mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung.

6. ***7-Oxy-4-methyl-2-benzal-indanon-(1), 7-Oxy-4-methyl-2-benzal-hydrindon-(1)*** $C_{17}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Oxy-4-methyl-

hydrindon-(1) und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (AUWERS, *B.* **44**, 3696). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in Petroläther, in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich. Löslich in Alkalien.

7-Methoxy-4-methyl-2-benzal-indanon-(1), 7-Methoxy-4-methyl-2-benzal-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)<^{CO}_{CH_2}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Methoxy-4-methyl-hydrindon-(1), Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (AUWERS, *B.* **44**, 3697). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

7. ***9-Oxy-10-oxo-9-allyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Oxy-ms-allyl-anthron, ms-Allyl-oxanthranol*** $C_{17}H_{14}O_2 = OC<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Kochen von Anthrachinon mit Zinkstaub, Allylbromid und Kalilauge (KONDO, *B.* **43**, 3182). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit 6%igem Natriumamalgam in Alkohol ms-Propyl-oxanthranol. Liefert mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff ms-[β.γ-Dibrom-propyl]-oxanthranol. Beim Schütteln mit Bromwasserstoff-Eisessig bei 0° erhält man ms-Brom-ms-[β-brom-propyl]-anthron. — Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure.

4. **4-Oxy-1.7-dimethyl-2-benzal-indanon-(3), 7-Oxy-3.4-dimethyl-2-benzal-hydrindon-(1)** $C_{18}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)<^{CO}_{CH(CH_3)}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Oxy-3.4-dimethyl-hydrindon-(1), Benzaldehyd und Natronlauge (AUWERS, *B.* **44**, 3699). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin, schwerer in Äther. Löslich in Alkalien.

5. **[β-(4-Oxy-phenyl)-äthyl]-[β-styryl-vinyl]-keton, ε-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-α.γ-heptadien, α-[4-Oxy-benzyl]-α′-cinnamal-aceton** $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ζ.η-Dibrom-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien, Anisalcinnamalaceton-dibromid $C_{20}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 204)*. Zur Konstitution vgl. BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2691. — *B.* Aus Anisalcinnamalaceton und 1 Mol Brom in Eisessig + Äther (B., D., *B.* **44**, 2693). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 139—140°. Löslich in Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Methanol ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien, beim Behandeln mit Magnesiumacetat in Alkohol ζ-Brom-η-acetoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien.

6. **1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)-ol-(5)** $C_{20}H_{20}O_2 =$ $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C(CO\cdot CH_3) \\ C_6H_5\cdot HC\text{——}CH(OH) \end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Man läßt auf Benzalaceton bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid einwirken und kocht das entstandene Acetat mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung oder mit Alkohol + Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 129, 131). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 95°. Löslich in Alkohol. — Gibt mit 2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff 1.2.x-Tribrom-1-methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopentanol-(5). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 94° (Zers.).

Acetat $C_{22}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_3(CH_3)(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 129). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Petroläther und Ligroin in der Kälte. — Gibt mit 2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff das Acetat des 1.2.x-Tribrom-1-methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopentanols-(5).

Oxim des 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)-ols-(5) $C_{20}H_{21}O_2N = HO\cdot C_{20}H_{19}:N\cdot OH$. Weißes Pulver. F: 103° (Zers.) (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 132). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

7. **Verbindung** $C_{22}H_{24}O_2$ (Formel I oder II).

I. [Naphthalinring mit $\cdot CH_3$, $CH\cdot CH_2\cdot CO$, $C(OH)—CH\cdot CH_3$, $CH(CH_3)_2$]   II. [Naphthalinring mit $\cdot CH_3$, $C(OH)—CH\cdot CH_3$, $CH\cdot CH_2\cdot CO$, $CH(CH_3)_2$]

„Methylanhydroacetonretenchinon - dibromid" $C_{22}H_{22}O_2Br_2 = C_{18}H_{16}<\begin{smallmatrix}CBr\cdot CHBr\cdot CO \\ C(OH)———CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus „Methylanhydroacetonretenchinon" (S. 588) und Brom in Chloroform (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 422). — Fast farblose Krystalle (aus Essigester oder Chloroform). F: ca. 195° (Dunkelfärbung von 145° an). Löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in Essigester, Benzol und Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol.

8. **2(oder 4)-Oxy-6-methyl-1-isopropyl-2.4-diphenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanon-(9)** $C_{25}H_{30}O_2$ (Formel I oder II). *B.* Aus Benzalacetophenon und l-Menthon in Gegenwart von Natriumäthylat (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 229). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 128—129°. Ist im Vakuum fast unzersetzt destillierbar. Leicht löslich

I. $C_6H_5\cdot HC$———CH—$CH\cdot CH_3$ / H_2C CO CH_2 / $C_6H_5\cdot C(OH)$—C——CH_2 / $CH(CH_3)_2$ II. $C_6H_5\cdot C(OH)$—CH—$CH\cdot CH_3$ / H_2C CO CH_2 / $C_6H_5\cdot HC$———C——CH_2 / $CH(CH_3)_2$

in Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$: +57,59° (in Chloroform). — Reagiert in Chloroform-Lösung heftig mit Brom. Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge verharzt. Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid, Dimethylsulfat, Phenylisocyanat und Benzoylchlorid. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün.

Oxim $C_{25}H_{31}O_2N = HO\cdot C_{25}H_{29}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185° (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 230). $[\alpha]_D^{18}$: +31,89° (in Chloroform).

Semicarbazon $C_{26}H_{33}O_2N_3 = HO\cdot C_{25}H_{29}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 154—156° (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 231). $[\alpha]_D^{16,5}$: +20,13° (in Chloroform).

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Benzoyl-naphthol-(1)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Man behandelt α-Naphthol mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf dem Wasserbad und kocht das entstandene Benzoat mit alkoh. Kalilauge (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 151). Durch Kochen von Phenyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton in Eisessig-Lösung mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (S., SCH., *A.* **398**, 86). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Methanol). F: 164—165° (SCH., S.). Leicht löslich in Methanol, Chloroform und Eisessig, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin (SCH., S.). — Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali auf 300—320° Benzoesäure und α-Naphthol (SCH., S.). Beim Behandeln mit Aluminiumchlorid bei 120° erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (s. u.), bei 150° 3-Oxy-1.2-benzo-fluorenon (SCH., S.; FIERZ-DAVID, JACCARD, *Helv.* **11**, 1043; SCH., Priv.-Mitt.). — Die gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen erst gelb, dann braunrot (SCH., S.).

Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (vgl. a. S. 587, No. 4). *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzoyl-naphthol-(1) mit Aluminiumchlorid auf 80—120° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 153). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (im vorgewärmten Bad). Löst sich mit dunkelroter Farbe in heißer Natronlauge. — Gibt beim Einleiten von Sauerstoff in die heiße alkalische Lösung 3-Oxy-1.2-benzo-fluorenon (SCH., S.; FIERZ-DAVID, JACCARD, *Helv.* **11**, 1042; SCH., Priv.-Mitt.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen grün.

Phenyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 207)*. *B.* {Aus Äthyl-α-naphthyl-äther .... (GATTERMANN, ... *B.* **23**, 1209}; SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 85). — Gibt mit Aluminiumchlorid bei 130—145° 3-Oxy-1.2-benzo-fluorenon (S., SCH.;

Fierz-David, Jaccard, *Helv.* 11, 1042; Sch., Priv.-Mitt.). Beim Kochen der Eisessig-Lösung mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) erhält man 4-Benzoyl-naphthol-(1).

2. ***1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Benzoyl-naphthol-(1)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthol mit Benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150° (Edminson, Hilditch, *Soc.* 97, 226). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77°. — Das Ammoniumsalz und das Natriumsalz sind hellgelb, amorph und werden durch kaltes Wasser zersetzt. — $Ba(C_{17}H_{11}O_2)_2$. Bräunlichgelb. Sehr wenig löslich in Wasser. Ist ziemlich beständig gegen kaltes Wasser.

3. ***4-Oxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-Benzoyl-naphthol-(1)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Man erhitzt β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure unter 16 mm Druck zum gelinden Sieden (Borsche, *B.* 47, 1113). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 169°.

4. ***Verbindung*** $C_{17}H_{12}O_2$ (Formel I bezw. II). Eine Verbindung, der von Scholl, Seer (*A.* 394, 153) diese Konstitution zugeschrieben wird, ist im vorliegenden Ergänzungswerk als Umwandlungsprodukt von Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton (S. 586) abgehandelt.

I. [Strukturformel: CO, CH, ·OH, H_2C, CH, CH] II. [Strukturformel: OH, C, C, ·OH, H_2C, CH, CH]

2. 1-Phenyl-2-[2-oxy-benzal]-cyclopenten-(5)-on-(4), 1-Phenyl-2-salicylal-cyclopenten-(5)-on-(4) $C_{18}H_{14}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—CH_2$ / $C_6H_5\cdot C=CH$ >CO.

B. Man kocht das Lacton der 2-[2-Oxy-phenyl]-1-acetyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit 10%iger Natronlauge und säuert die Reaktionsflüssigkeit an (Widman, *B.* 52, 1659). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Essigester, sehr wenig in siedendem Alkohol. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Acetat.

Acetat $C_{20}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{18}H_{13}O$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-2-salicylal-cyclopenten-(5)-on-(4) mit Essigsäureanhydrid (Widman, *B.* 52, 1659). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Oxim des Acetats $C_{20}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{18}H_{13}:N\cdot OH$. Gelbliche Nadeln. F: 167° (Zers.) (Widman, *B.* 52, 1659). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Azin des Acetats $C_{40}H_{32}O_4N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{18}H_{13}:N—]_2$. *B.* Beim Kochen des Acetats mit Hydrazinhydrochlorid in verd. Alkohol (Widman, *B.* 52, 1660). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 232°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Essigester, etwas leichter in siedendem Eisessig.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. ***ε-Oxo-η-phenyl-α-[3-oxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, α-Benzal-α'-[3-oxy-cinnamal]-aceton*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Benzal-α'-[3-methoxy-cinnamal]-aceton $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-zimtaldehyd und Benzalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Pfeiffer, *A.* 412, 323). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 99—101°. Sehr wenig löslich in Ligroin, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich. — $C_{20}H_{18}O_2 + HClO_4$. Violettschwarze, grünglänzende Krystalle. F: 155—157° (Zers.).

2. ***ε-Oxo-η-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, α-Benzal-α'-[4-oxy-cinnamal]-aceton*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Benzal-α'-[4-methoxy-cinnamal]-aceton $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd und Benzalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Pfeiffer, *A.* 412, 321). — Gelbes Krystallpulver (aus Methanol). F: 115—116°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin. — $C_{20}H_{18}O_2 + HClO_4$. Stahlblaue, schwach grünglänzende Nadeln. F: 133—147° (Zers.).

3. ***ε-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, α-[4-Oxy-benzal]-α'-cinnamal-aceton*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a-Anisal-a'-cinnamal-aceton $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 208)*. *B.* Aus Cinnamalaceton und Anisaldehyd oder aus Anisalaceton und Zimtaldehyd in alkoh. Kalilauge (BAUER, DIETERLE, *B.* 44, 2693). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff). F: 138—139°. — Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-3-[β-styryl-vinyl]-pyrazolin (B., D., *B.* 44, 2699). Löslich in konz. Salzsäure mit karmoisinroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B., D., *B.* 44, 2693).

4. ***1-Methyl-2-phenyl-3-[2-oxy-benzal]-cyclopenten-(1)-on-(5), 1-Methyl-2-phenyl-3-salicylal-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_{19}H_{16}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——CH_2>CO, $C_6H_5\cdot C{=}C(CH_3)$/. *B.* Man löst das Lacton der 2-[2-Oxy-phenyl]-1-propionyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) in siedender 8%iger Natronlauge auf und säuert die Reaktionsflüssigkeit an (WIDMAN, *B.* 52, 1661). — Strohgelbe Tafeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

5. ***[β-Phenäthyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, γ-Oxo-a-phenyl-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan*** $C_{19}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Naphthalinring mit OH und $\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$)

[a.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, a.β-Dibrom-γ-oxo-a-phenyl-γ-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-propan $C_{19}H_{13}O_2Br_3 = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Cinnamoyl-naphthol-(1) oder 4-Brom-2-cinnamoyl-naphthol-(1) und Brom in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 439). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 199°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol. Sehr wenig löslich in siedender 10%iger Natronlauge, unlöslich in siedender 30%iger Natronlauge. — Spaltet beim Erhitzen auf 250° Bromwasserstoff ab.

4. **„Anhydroacetonretenchinon"** $C_{21}H_{20}O_2$ (Formel I oder II; R = H). *B.* Aus Retenchinon und Aceton in Gegenwart von wäßriger oder besser alkoholischer Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 412). — Nadeln (aus Benzol). F: 206,5°. Sehr wenig löslich in Petroläther und Ligroin, schwer in Äther, kaltem Benzol, kaltem Alkohol und Essigester, löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung in der Kälte sofort. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das Keton $C_{21}H_{20}O$ (S. 287).

(Formel I: $\cdot CH_3$; C=CH—CO; C(OH)—CH·R; $CH(CH_3)_2$ — Formel II: $\cdot CH_3$; C(OH)—CH·R; C=CH—CO; $CH(CH_3)_2$)

5. **Verbindung** $C_{22}H_{22}O_2$ („Methylanhydroacetonretenchinon") (Formel I oder II bei Anhydroacetonretenchinon; R = CH_3). *B.* Aus Retenchinon und Methyläthylketon in Gegenwart von wäßriger oder besser alkoholischer Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 417). — Nadeln (aus Benzol, Essigester oder Alkohol). F: 205°. Löslich in heißem Alkohol, Methanol, Benzol und Essigester, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Wasser, Petroläther und Ligroin. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung in der Kälte sofort. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) oder mit Zinkstaub und Eisessig das Keton $C_{22}H_{22}O$ (S. 287), mit Zink und alkoh. Salzsäure das Keton $C_{22}H_{24}O$ (S. 283). Gibt mit Brom ein Dibromid (S. 586).

6. **Verbindung** $C_{23}H_{24}O_2$ („Äthylanhydroacetonretenchinon") (Formel I oder II bei Anhydroacetonretenchinon; R = C_2H_5). *B.* Aus Retenchinon und Methyl-propyl-keton in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 423). — Nadeln (aus Benzol). F: 186—187°. Sehr wenig löslich in Wasser, Petroläther und Ligroin, schwer in Äther, löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung in der Kälte sofort.

7. **Verbindung** $C_{26}H_{30}O_2$ („n-Amyl-anhydroacetonretenchinon") (Formel I oder II bei Anhydroacetonretenchinon; R = $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$). *B.* Aus Reten-

chinon und Methyl-n-hexyl-keton in Gegenwart von wäßriger oder besser alkoh. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* **251**, 425). — Nadeln (aus Benzol). F: 181—182°. Löslich in Eisessig, heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. — Entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte sofort.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-1.9-benzanthron-(10), 2-Oxy-peribenzanthron*** $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 209)* als 3-Oxy-1.9-benzanthron-(10) beschriebenen Verbindung zu (vgl. den nachfolgenden Artikel).

2. ***3-Oxy-1.9-benzanthron-(10), 3-Oxy-peribenzanthron*** $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Die im *Hptw. (S. 209)* so formulierte Verbindung ist in Wirklichkeit, wie im D. R. P. 187495 ursprünglich angenommen und wie von PERKIN (*Soc.* **121**, 474) und BRADSHAW, P. (*Soc.* **121**, 911) bestätigt wurde, 2-Oxy-1.9-benzanthron-(10). Die von SCHOLL und SEER (*A.* **394**, 153; **398**, 84) als 2-Oxy-1.9-benzanthron-(10) beschriebene Verbindung ist in Wirklichkeit 3-Oxy-1.2-benzofluorenon (s. u.) (FIERZ-DAVID, JACCARD, *Helv.* **11**, 1042; SCHOLL, Priv.-Mitt. vom 28. IV. 1931). Die Anm. auf *S. 209* des *Hptw.* wird damit hinfällig.

3. ***3-Oxy-1.2-benzo-fluorenon, Oxy-chrysofluorenon*** $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Konstitution: FIERZ-DAVID, JACCARD, *Helv.* **11**, 1042; SCHOLL, Priv.-Mitt. vom 28. IV. 1931. — *B.* Man erhitzt Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 153) oder Phenyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton (S., SCH., *A.* **398**, 86) im Laufe von 2 Stdn. mit Aluminiumchlorid auf 80—150° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Sauerstoff in siedender Natronlauge. Beim Einleiten von Sauerstoff in die heiße alkalische Lösung der Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (s. bei Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, S. 586) (SCH., S.). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 304° (SCH., S.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem, leicht löslich in heißem Nitrobenzol (SCH., S.). — Ist sehr beständig beim Schmelzen mit Ätzkali (SCH., S.). — Löst sich mit kirschroter Farbe in verd. Natronlauge, mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure (SCH., S.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***3-Oxy-fuchson*** $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH:C(OH)\\CH=CH}>CO$.

3-Methoxy-fuchson $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH:C(O\cdot CH_3)\\CH=CH}>CO$. *B.* Beim Erhitzen der benzoiden oder chinoiden Form von 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol auf 75° (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1594). — Krystalle (aus Benzol). F: 183°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen auf 100—150° Methoxychinon.

5-Chlor-3-methoxy-fuchson $C_{20}H_{15}O_2Cl = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH:C(O\cdot CH_3)\\CH=CCl}>CO$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol und 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1596). Durch Erhitzen der benzoiden oder chinoiden Form von 5-Chlor-4-oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol auf 75° (G., v. ST.). — F: 227°. Löslich in heißem Benzol. — Ist bei 75° beständig.

5-Brom-3-methoxy-fuchson $C_{20}H_{15}O_2Br = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH:C(O\cdot CH_3)\\CH=CBr}>CO$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol und 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1595). Durch Erhitzen der benzoiden oder chinoiden Form von 5-Brom-4-oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol auf 75° (G., v. ST.). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 232°. — Ist bei 75° beständig.

2. ***4'-Oxy-fuchson*** $C_{19}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C<\substack{CH:CH\\CH:CH}>CO$.

Benzaurin $C_{19}H_{14}O_2 + H_2O$ *(Hptw. Bd. VI, S. 1145)*. Die vorstehende, von BISTRZYCKI, HERBST (*B.* **36**, 2338) befürwortete Formel des Benzaurins wird auch durch die Analogie

seiner Salze (s. u.) mit den Salzen des Aurins und Fuchsons nahegelegt. — Absorptionsspektrum des Benzaurins in heißer alkoholischer Lösung und seines Natriumsalzes in alkal. Lösung: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* 46, 72, 74. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (NOELTING, KEMPF, *Bl.* [4] 17, 388). — $C_{19}H_{14}O_2 + HClO_4$. Orangefarbene, grünglänzende Nadeln. F: 246—247° (PFEIFFER, *A.* 412, 331). Löslich in Alkohol und Eisessig mit orangeroter Farbe. — $2C_{19}H_{14}O_2 + 2HCl + SnCl_4$. Orangefarbene, grünglänzende Krystalle. F: 268—269° (Zers.) (PF.). Mit orangeroter Farbe leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2C_{19}H_{14}O_2 + 2HBr + SnBr_4$. Rote, grünglänzende Krystalle. F: 256—257° (Zers.) (PF.). Löslich in Alkohol und Eisessig mit orangeroter Farbe. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

3. ***1-Oxy-2-cinnamoyl-naphthalin, Styryl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Cinnamoyl-naphthol-(1), 2-Benzalaceto-naphthol-(1)*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 211).* Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-propan (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 439). Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig x-Nitro-[2-cinnamoyl-naphthol-(1)] (T., CARDARELLI, *Am. Soc.* 32, 1484). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig 1.5-Diphenyl-3-[1-oxy-naphthyl-(2)]-pyrazolin (Syst. No. 3516) (T., B., *Am. Soc.* 35, 432).

Styryl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Nitro-2-cinnamoyl-naphthol-(1), 4-Nitro-2-benzalaceto-naphthol-(1) $C_{19}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1) und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (TORREY, CARDARELLI, *Am. Soc.* 32, 1483). — Krystallisiert aus heißem Eisessig in orangegelben Nadeln, die beim Erkalten unter der Mutterlauge rot werden. F: 203—208°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

[3-Nitro-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-[3-Nitro-cinnamoyl]-naphthol-(1), 2-[3-Nitro-benzalaceto]-naphthol-(1) $C_{19}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* In geringer Ausbeute aus 2-Acetyl-naphthol-(1) und m-Nitro-benzaldehyd in 20%iger alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (TORREY, CARDARELLI, *Am. Soc.* 32, 1484). — Rote mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 210°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Eisessig und Alkohol.

x-Nitro-[2-cinnamoyl-naphthol-(1)], x-Nitro-[2-benzalaceto-naphthol-(1)] $C_{19}H_{13}O_4N = HO \cdot C_{19}H_{12}O \cdot NO_2$ [vielleicht identisch mit 4-Nitro-2-benzalaceto-naphthol-(1)]. *B.* Aus 2-Benzalaceto-naphthol-(1) und der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in heißem Eisessig (TORREY, CARDARELLI, *Am. Soc.* 32, 1479, 1484). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 206—208°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

[4-Nitro-styryl]-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Brom-2-[4-nitro-cinnamoyl]-naphthol-(1), 4-Brom-2-[4-nitro-benzalaceto]-naphthol-(1) $C_{19}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1) und p-Nitro-benzaldehyd in 40%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 440). — Orangerote Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 194—195°. Schwer löslich in 10%iger Natronlauge, unlöslich in 30%iger Natronlauge.

4. ***1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-perinaphthindan***[1]***, Oxy-oxo-phenyl-dihydro-perinaphthinden*** bezw. ***Dioxy-phenyl-perinaphthinden*** $C_{19}H_{14}O_2$ = [Formel: $C_{10}H_6$-Ring mit $\cdot C(OH)(C_6H_5)$ und CO, verbunden über CH_2] bezw. [Formel: $C_{10}H_6$-Ring mit $\cdot C(OH)(C_6H_5)$ und $C(OH)$, verbunden über CH]. *B.* Durch Verseifen des Monoäthyläthers (Ergw. Bd. VI, S. 518) mit konz. Salzsäure im Rohr bei 130—140° (CALDERARO, *G.* 43 II, 633). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 253—254°. Ziemlich löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Essigsäure, sehr wenig löslich in Petroläther. Sehr leicht löslich in Alkalien.

3. Phenyl-[4-oxy-benzhydryl]-keton, 4-Desyl-phenol, ms-[4-Oxy-phenyl]-desoxybenzoin $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 211).*

S. 211, Z. 31 v. u. statt „200°" lies „150°".

---

[1]) Bezifferung des Perinaphthindans s. S. 391 Anm. 2.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***[4-Oxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-β.β-diphenyl-propiophenon*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Phenoxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-phenoxy-phenyl]-propan, 4-Phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenoxy-ω-benzal-acetophenon und Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 68). — Nadeln (aus Aceton und Alkohol). F: 103°. — Gibt mit Brom in Chloroform α-Brom-4-phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon und α.x-Dibrom-[4-phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon].

[4-Phenoxy-phenyl]-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton, β-Brom-γ-oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-phenoxy-phenyl]-propan, α-Brom-4-phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon $C_{27}H_{21}O_2Br = (C_6H_5)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon und Brom in Chloroform (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 69). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 163—165°.

α.x-Dibrom-[4-phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon] $C_{27}H_{20}O_2Br_2$. *B.* Aus 4-Phenoxy-β.β-diphenyl-propiophenon und Brom in Chloroform (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 69). — Nadeln (aus Chloroform). F: 211—212°.

2. ***Phenyl-[β-oxy-β.β-diphenyl-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α.α.γ-triphenyl-propan, Diphenyl-phenacyl-carbinol*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ *(S. 213)*. Gibt in Eisessig-Lösung mit konz. Schwefelsäure β-Phenyl-chalkon (DILTHEY, LAST, *J. pr.* [2] **94**, 50).

3. ***[4-Oxy-phenyl]-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-ms-benzyl-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-ms-benzyl-desoxybenzoin $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 213)*. F: 102,5° (JÖRLANDER, *B.* **50**, 415).

4. ***α-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon, ms-[4-Oxy-benzyl]-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ-Chlor-α-oxo-α.β-diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, β-Chlor-α-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, ms-[α-Chlor-anisyl]-desoxybenzoin $C_{22}H_{19}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 213)*. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol Desoxybenzoin und 1 Mol Anisaldehyd mit Chlorwasserstoff (DAS, GHOSH, *Soc.* **115**, 819). — Nadeln (aus Eisessig). F: 152° (Zers.).

5. ***Phenyl-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Oxy-benzyl]-desoxybenzoin, Phenyl-desyl-carbinol*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$.

γ-Acetoxy-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Acetoxy-benzyl]-desoxybenzoin $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von ms-[α-Brom-benzyl]-desoxybenzoin mit Silberacetat in Eisessig (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 76). — Säulen (aus Ligroin). F: 127,5—128,5°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung.

γ-Äthoxy-α-oxo-α.β-diphenyl-γ-[2-nitro-phenyl]-propan, ms-[2-Nitro-α-äthoxy-benzyl]-desoxybenzoin $C_{23}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von ms-[α-Chlor-2-nitro-benzyl]-desoxybenzoin mit Alkohol (STOBBE, WILSON, *A.* **374**, 264). — Tafeln (aus Alkohol). F: 128—129°. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° ms-[2-Nitro-benzal]-desoxybenzoin.

6. ***4'-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-benzophenon, 2-p-Toluyl-benzhydrol*** bezw. ***5-Oxy-2-phenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\C(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}\!>\!O$. Zur Konstitution vgl. VALLETTE, Thèse [Nancy 1910], S. 8, 60; KOVACHE, *A. ch.* [9] **10**, 234. — *B.* Man läßt eine äther. Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid in die Benzollösung von 3-Phenyl-phthalid einfließen (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 371). — Wurde nicht krystallisiert erhalten. — Liefert bei der Wasserabspaltung 2-Phenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-furan, bei der Reduktion mit Natriumamalgam und heißem Alkohol 1-[α-Oxy-benzyl]-2-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-benzol.

7. *2-[a-Oxy-4-methyl-benzyl]-benzophenon, 4'-Methyl-2-benzoyl-benzhydrol* bezw. *2-Oxy-2-phenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan* $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4 <\begin{smallmatrix} CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ C(OH)(C_6H_5) \end{smallmatrix}> O$. Zur Konstitution vgl. VALLETTE, Thèse [Nancy 1910], S. 8, 60; KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 234. — *B.* Man läßt zu einer Lösung von 3-p-Tolyl-phthalid in Benzol langsam eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid zutropfen (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] 23, 368). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Geht langsam beim Aufbewahren, schnell beim Erhitzen oder beim Kochen mit etwas Salzsäure in Alkohol in 2-Phenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-furan über. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in heißem Alkohol erhält man 1-[α-Oxy-benzyl]-2-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-benzol.

5. 4'-Methyl-2-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-benzophenon, 4'-Methyl-2-p-toluyl-benzhydrol bezw. **2-Oxy-2.5-di-p-tolyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan** $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4 <\begin{smallmatrix} CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix}> O$. Zur Konstitution vgl. VALLETTE, Thèse [Nancy 1910], S. 8, 60; KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 234. — *B.* Man läßt langsam eine äther. Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid in eine benzolische Lösung von 3-p-Tolyl-phthalid einfließen (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] 23, 387). — Krystalle. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Ligroin. — Geht beim Erwärmen, vollständig beim Kochen mit etwas konz. Salzsäure in Eisessig, in 2.5-Di-p-tolyl-3.4-benzo-furan über.

6. Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ („Isopropylidenanhydroacetonretenchinon") [Formel I oder II bei Anhydroacetonretenchinon (S. 588); $CH \cdot R = C:C(CH_3)_2$]. *B.* Aus Retenchinon und Mesityloxyd in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 428). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in heißem Aceton, Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Äther, Methanol und Petroläther.

7. Verbindung $C_{28}H_{28}O_2$ [Formel I oder II bei Anhydroacetonretenchinon (S. 588); $R = CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ bezw. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$]. *B.* Aus Retenchinon und Methylheptenon beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 426). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214°. Löslich in heißem Benzol, Essigester und siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Oxy-oxo-phenyl-perinaphthinden $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Ist desmotrop mit 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) (S. 442).

$C_{10}H_6 <\begin{smallmatrix} C(OH) \\ CO \end{smallmatrix}> C \cdot C_6H_5$

Acetat, Acetoxy-oxo-phenyl-perinaphthinden $C_{21}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) mit Acetanhydrid (CESARIS, *G.* 42 II, 464). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—175°.

$C_{10}H_6 <\begin{smallmatrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ CO \end{smallmatrix}> C \cdot C_6H_5$

2. 9-Oxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Oxy-ms-phenyl-anthron, ms-Phenyl-oxanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix} C(C_6H_5)(OH) \\ CO \end{smallmatrix}> C_6H_4$ *(S. 215).* *B.* Neben anderen Produkten bei der Reaktion von Phthalylchlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (COPISAROW, *Soc.* 111, 17).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. *γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, ms-[2-Oxy-benzal]-desoxybenzoin, ms-Salicylal-desoxybenzoin* $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Diese Formel ist vielleicht für die als 2.3-Diphenyl-benzopyranol (Syst. No. 2393)

abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen (vgl. dazu DECKER, BECKER, *B.* 55, 375; DILTHEY, *J. pr.* [2] 101, 181).

2. *γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, ms-[4-Oxy-benzal]-desoxybenzoin* $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Desoxybenzoin mit p-Oxy-benzaldehyd in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol bei 0° (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* 115, 824). — Rote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 155°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Hochschmelzendes ms-[4-Methoxy-benzal]-desoxybenzoin, hochschmelzendes ms-Anisal-desoxybenzoin $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 217)*. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Desoxybenzoin und Anisaldehyd in Methanol mit Chlorwasserstoff (DAS, GHOSH, *Soc.* 115, 819). — F: 113°.

3. *9-Oxy-10-oxo-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen, ms-Oxy-ms-benzyl-anthron, ms-Benzyl-oxanthranol* $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{CO}{>}C_6H_4$ *(S. 217)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Anthrachinon mit $Na_2S_2O_4$, Natronlauge und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid auf 45° (TSCHILIKIN, Ж. 45, 1839; *B.* 47, 1057). — F: 145—146°.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. 10-Oxy-2-p-toluyl-anthracen, 3-p-Toluyl-anthranol-(9) $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

Acetat, 10-Acetoxy-2-p-toluyl-anthracen $C_{24}H_{18}O_3 = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}\right\}C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert 2-p-Toluyl-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Aluminiumpulver bei 10—15° und kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* 49, 394). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 154—154,5°.

2. 1-Oxy-1'-oxo-1-benzyl-bis-hydrinden-spiran-(2.2') $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Umsetzen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol, neben anderen Produkten (LEUCHS, LOCK, *B.* 48, 1437). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180—182°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Benzol, Äther und Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in Rot übergeht.

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-diphenylenmethid-(4), 3-Oxy-4-oxo-1-fluorenyliden-1.4-dihydro-naphthalin $C_{23}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht das Alkalisalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit 1 Mol Fluoren und 1 Mol Alkali in wasserfreiem Alkohol (SACHS, OHOLM, *B.* 47, 960). — Braunviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 240°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester; die rote Lösung in Pyridin wird durch Zusatz von Wasser blau; die Lösung in alkoh. Alkali ist blau. — Bei Reduktion mit Zinkstaub und heißem Eisessig entsteht 3.4-Dioxy-1-fluorenyl-(9)-naphthalin. — Verhalten als Beizenfarbstoff: S., Ö. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

O: :C
OH

Methyläther $C_{24}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5O{:}C_{13}H_8$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-diphenylenmethid-(4), Dimethylsulfat und Alkali (SACHS, OHOLM, *B.* 47, 961). — Karmoisinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Die Lösungen sind rot bis rotgelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

2. **2-[α-Oxy-benzhydryl]-benzophenon, Diphenyl-[2-benzoyl-phenyl]-carbinol, 2-Benzoyl-triphenylcarbinol** bezw. **5-Oxy-2.2.5-triphenyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{C(C_6H_5)(OH)}\rangle O$. Zur Konstitution vgl. F. VALLETTE, Thèse [Nancy 1910], S. 8, 60; PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 343, 344 Anm. 1. — *B.* Aus Phthalsäuredimethylester oder o-Benzoyl-benzoesäuremethylester oder 3.3-Diphenyl-phthalid in Äther oder Benzol und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (GUYOT, CATEL, *C. r.* 140, 254; *Bl.* [3] 35, 554). — Monokline Krystalle (aus CS_2). F: 118°; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (G., C., *Bl.* [3] 35, 558). — Geht bei Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol in 2-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol über (G., C., *C. r.* 140, 255; *Bl.* [3] 35, 559). Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht quantitativ 2.2.5-Triphenyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan (G., KOVACHE, *C. r.* 154, 122; K., *A. ch.* [9] 10, 235). Durch Umsetzung mit Phenol in konz. Schwefelsäure erhält man 2.2.5-Triphenyl-5-[4-oxy-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan; analog entsteht mit salzsaurem Anilin in siedendem Eisessig 2.2.5-Triphenyl-5-[4-amino-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan (G., C., *Bl.* [3] 35, 564, 565). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe (G., C., *Bl.* [3] 35, 559). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 146° (V., Thèse, S. 63; G., Priv.-Mitt.).

3. **4'-Methyl-2-[α-oxy-benzhydryl]-benzophenon, Diphenyl-[2-p-toluyl-phenyl]-carbinol, 2-p-Toluyl-triphenylcarbinol** bezw. **5-Oxy-2.2-diphenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan** $C_{27}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)_2}_{C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH)}\rangle O$. Zur Konstitution vgl. VALLETTE, Thèse [Nancy 1910], S. 8, 60; PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 343, 344 Anm. 1. — *B.* Durch Oxydation von 2.2-Diphenyl-5-p-tolyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan mit $Na_2Cr_2O_7$ in siedendem Eisessig (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] 23, 385). Aus 3.3-Diphenyl-phthalid und p-Tolylmagnesiumbromid (G., V.). — Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Äther). F: 130°.

4. **„Benzalanhydroacetonretenchinon"** $C_{28}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus „Anhydroacetonretenchinon" (S. 588) und Benzaldehyd in alkoholischer Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 416). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204° (geringe Zers.).

[Formel: Phenanthrenderivat mit $CH(CH_3)_2$ und CH_3; $C:CH \cdot CO$ / $C(OH) \cdot C:CH \cdot C_6H_5$] oder [Formel: $C(OH) \cdot C:CH \cdot C_6H_5$ / $C:CH \cdot CO$]

q) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-36}O_2$.

α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien $C_{29}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit *α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen*, S. 454.

r) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_2$.

α-Oxy-δ-oxo-α.α.β.γ.δ-pentaphenyl-β-butylen, γ-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenyl-α-benzoyl-α-propylen $C_{34}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$.

a) **Höherschmelzende Form.** *B.* Die höherschmelzende Form entsteht neben einer kleineren Menge der niedrigerschmelzenden Form bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf die niedrigerschmelzende Form des α.α'-Dibenzoyl-stilbens (HAHN, MURRAY, *Am. Soc.* 36, 1491). Beim Kochen der niedrigerschmelzenden Form des α-Oxy-δ-oxo-α.α.β.γ.δ-penta-

phenyl-β-butylens mit Essigsäureanhydrid (H., M.). — Tafeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 208°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, löslich in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform. Beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Aceton oder Chloroform-Alkohol-Gemisch entsteht das Hydrat $C_{34}H_{26}O_3+H_2O$ (s. u.). — Bei Einw. von Eisessig, Essigsäureanhydrid oder alkoh. Salzsäure entsteht die niedrigerschmelzende Form. Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Chromessigsäure Benzoesäure, Benzil und Benzophenon; bei $^1/_4$-stdg. Kochen erhält man außerdem noch eine sehr geringe Menge der Verbindung $C_{27}H_{22}O_3$ (s. u.). Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol oder Alkohol + Chloroform auf dem Wasserbad oder bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr bei 160° entsteht 2.2.3.4.5-Pentaphenyl-2.5-dihydro-furan. Oxydation und Reduktion verlaufen viel langsamer als bei der niedrigerschmelzenden Form. — $C_{34}H_{26}O_3+H_2O$. Platten oder Prismen (aus Aceton). F: 203—206°. Spaltet bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei 130°, Wasser ab. Beim Lösen in Essigsäureanhydrid entsteht, unter teilweisem Übergang in die niedrigerschmelzende Form, die wasserfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 208°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* S. o. bei der höherschmelzenden Form. Entsteht auch aus der höherschmelzenden Form bei Einw. von Eisessig, Essigsäureanhydrid oder alkoh. Salzsäure (H., M., *Am. Soc.* 36, 1492). — Platten und Prismen (aus Äther, Aceton oder Chloroform + Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Äther, Essigsäure, heißem Alkohol und Aceton. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid langsam zum Teil in die höherschmelzende Form über. Bei kurzer Einw. von heißer Chromessigsäure entstehen Benzoesäure, Benzil, Benzophenon und die Verbindung $C_{27}H_{22}O_3$ (s. u.). Verhält sich bei der Reduktion wie die höherschmelzende Form. Oxydation und Reduktion verlaufen schneller als bei der höherschmelzenden Form.

Verbindung $C_{27}H_{22}O_3$ (= $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$?, mit O-Brücke zwischen den ersten beiden C). *B.* Entsteht in sehr geringer Menge aus der höherschmelzenden Form des α-Oxy-δ-oxo-α.α.β.γ.δ-pentaphenyl-β-butylens bei $^1/_4$-stdg. Kochen mit Chromessigsäure oder, in etwas größerer Ausbeute, aus der niedrigerschmelzenden Form bei kurzem Erwärmen mit Chromessigsäure (Hahn, Murray, *Am. Soc.* 36, 1496). — Platten (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei Oxydation mit Chromessigsäure Benzophenon und Benzoesäure. Bei Reduktion mit Zink, Salzsäure und Essigsäure oder bei Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure entsteht Triphenylvinylalkohol (S. 291). Wird durch Natrium und Alkohol nicht reduziert. — Löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Natronlauge mit leuchtend roter Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. 1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1)-on-(2), p-Menthandiol-(1.8)-on-(2), Dioxytetrahydrocarvon, Ketoterpin $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot(HO)C\Big\langle{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\Big\rangle CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_7(CH_3)(OH):N\cdot OH$ *(S. 226)*. — $C_{10}H_{19}O_3N+H_2O$. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht in sehr geringer Menge beim Erwärmen des Oxims des 1-Isonitramino-p-menthanol-(8)-ons-(2) (Syst. No. 2221) mit Wasser auf dem Wasserbad (Cusmano, Linari, *G.* 42 I, 6). — F: 95° (Zers.).

2. 1.3.4-Trimethyl-1-acetyl-cyclohexandiol-(3.4)(?) $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot(HO)C\Big\langle{C(CH_3)(OH)\cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}\Big\rangle C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht bei der Oxydation von 1.3.4-Trimethyl-1-[α.β-dioxy-isopropyl]-cyclohexandiol-(3.4) mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung (Lebedew, Ж. 45, 1308; *C.* 1914 I, 1406). — Krystalle. F: 155—165°.

b) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$.

1-Methyl-3-oxymethyl-cyclohexen-(3)-ol-(4)-on-(5) $C_8H_{12}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot C\langle{}^{C(OH)——CO}_{CH_2\cdot CH(CH_3)}\rangle CH_2$.

Diäthyläther, 4-Äthoxy-1-methyl-3-äthoxymethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{12}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C\langle{}^{C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO}_{CH_2\cdot CH(CH_3)}\rangle CH_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha'$-Äthyliden-bis-[γ-äthoxy-acetessigsäureäthylester] bei 20-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure oder 12-stdg. Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in Benzol (Bradshaw, Stephen, Weizmann, *Soc.* 107, 809). — Terpenartig riechendes Öl. Kp_{15}: 157°.

Diäthyläther-semicarbazon $C_{13}H_{23}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot(CH_3)C_6H_5(O\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 232° (Zers.) (B., St., W., *Soc.* 107, 810).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Cyclopenten-(1)-ol-(1)-dion-(3.4) $C_5H_4O_3 = HO\cdot C\langle{}^{CH\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}$.

Acetat des 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4), Acetylderivat der Xanthogallolsäure $C_7H_3O_4Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\langle{}^{CBr\cdot CO}_{CBr_2\cdot CO}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. VI, S. 1079* als Triacetylderivat der Xanthogallolsäure $C_{24}H_{12}O_{12}Br_{11} = C_{18}H_4O_9Br_{11}(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ beschriebenen Verbindung von Hantzsch, Schniter, (*B.* 20, 2038) zu (Moore, Thomas, *Am. Soc.* 39, 980, 1000). — *B.* Man erwärmt Xanthogallolsäure (S. 468) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (M., Th.; vgl. H., Schn.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 126—128° (M., Th.).

1-Methyläther-3 (oder 4)-dimethylacetal des 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4), Xanthogallolsäuremethyläther-dimethylacetal $C_8H_9O_4Br_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C\langle{}^{CBr\cdot C(O\cdot CH_3)_2}_{CBr_2\cdot CO}$ oder $CH_3\cdot O\cdot C\langle{}^{CBr\cdot CO}_{CBr_2\cdot C(O\cdot CH_3)_2}$. Diese Konstitution kommt dem im *Hptw. Bd. VI, S. 1079* als Verbindung $C_{10}H_{12}O_4ClBr_4 = C_6HClBr_4(O\cdot CH_3)_4$ beschriebenen Produkt von Theurer (*A.* 245, 341) zu (Moore, Thomas, *Am. Soc.* 39, 978, 997). — *B.* Aus dem 1(oder 2)-Dimethylacetal des 3.3.5-Tribrom-cyclopentan-trions-(1.2.4) (S. 469) in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (M., Tho.; vgl. Theu.). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 76,5—77° (M., Tho.).

2. 1.1-Dimethyl-4-[α-oxy-äthyliden]-cyclohexandion-(3.5) oder **1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)** $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}\rangle C:C(CH_3)\cdot OH$ oder $(CH_3)_2C\langle{}^{CH_2\cdot C(OH)}_{CH_2——CO}\rangle C\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5), S. 471.

1.1-Dimethyl-4-[α-methoxy-äthyliden]-cyclohexandion-(3.5) oder **3-Methoxy-1.1-dimethyl-4-acetyl-cyclohexen-(3)-on-(5), Methyläther des Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcins** $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}\rangle C:C(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C\langle{}^{CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)}_{CH_2——CO}\rangle C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz des 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandions-(3.5) mit Methyljodid in Äther (Crossley, Renouf, *Soc.* 101, 1530). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 93°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol. — Sehr empfindlich gegen Wasser.

3. 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Pentamethylphloroglucin" $C_{11}H_{16}O_3 = HO\cdot C\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{C(CH_3)\cdot CO}\rangle C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), S. 472.

Methyläther, 4-Methoxy-1.1.3.3.5-pentamethyl-cyclohexen-(4)-dion-(2.6) $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C{<}{C(CH_3)_2\cdot CO \atop C(CH_3)\cdot CO}{>}C(CH_3)_2$ *(S. 230)*. *B.* Aus Pentamethylphloroglucin und Diazomethan in Äther (HERZIG, ERTHAL, *M.* 31, 831). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52—55°. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge zu Pentamethylphloroglucin verseift. Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht die Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ (Krystalle aus Petroläther; F: 67—68°) (H., E., *M.* 32, 507).

4. **1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Tetraäthyl-phloroglucin"** $C_{14}H_{22}O_3 = HO\cdot C{<}{C(C_2H_5)_2\cdot CO \atop CH\text{———}CO}{>}C(C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), S. 472.

Methyläther, 4-Methoxy-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexen-(4)-dion-(2.6) $C_{15}H_{24}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C{<}{C(C_2H_5)_2\cdot CO \atop CH\text{———}CO}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) beim Erwärmen mit Methyljodid und wäßr. Kalilauge oder durch Einw. von Diazomethan (HERZIG, ERTHAL, *M.* 32, 496). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 69—71°. — Läßt sich durch siedende alkoholische Kalilauge nicht verseifen.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$.

1. *Cyclohexadien-(1.3)-ol-(1)-dion-(5.6), 3-Oxy-benzochinon-(1.2)* $C_6H_4O_3 = HC{<}{CH\cdot CH \atop CO\cdot CO}{>}C\cdot OH$.

Methyläther, 3-Methoxy-benzochinon-(1.2) $C_7H_6O_3 = HC{<}{CH\cdot CH \atop CO\cdot CO}{>}C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert Pyrogallol-1-methyläther mit Ag_2O in äther. Lösung (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* 44, 2179). — Dunkelrote und braunrote Tafeln, Prismen oder Nadeln. F: 115—120°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol. Die Lösungen in Wasser, Alkohol, Äther und verd. Schwefelsäure sind rot.

4-Chlor-6-nitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **6-Chlor-2-nitroso-4-nitro-resorcin** $C_6H_3O_5N_2Cl = O_2N\cdot C{<}{CH\text{———}CCl \atop CO\cdot C(:N\cdot OH)}{>}C\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C{<}{CH\text{———}CCl \atop C(OH):C(NO)}{>}C\cdot OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei Einw. von Kupferpulver auf 6-Nitro-3-oxy-4-nitrosamino-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (Syst. No. 1878) in rauchender Salzsäure (HELLER, SOURLIS, *B.* 43, 2587). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Stäbchen (aus Toluol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, kaum in Ligroin; löslich in heißem Wasser und in Sodalösung mit roter Farbe. — $FeCl_3$ färbt die wäßr. (?) Lösung grün. — $C_6H_3O_5N_2Cl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + rauchender Salzsäure). Färbt sich gegen 174° dunkler; F: ca. 204—205°. Wird durch wenig Wasser in die Komponenten zerlegt.

2. *Cyclohexadien-(1.3)-ol-(2)-dion-(5.6), 4-Oxy-benzochinon-(1.2)* $C_6H_4O_3 = HC{<}{CH\cdot C(OH) \atop CO\text{———}CO}{>}CH$.

4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-resorcin-1-methyläther** $C_7H_7O_3N = HC{<}{CH\cdot C(O\cdot CH_3) \atop C(:N\cdot OH)\cdot CO}{>}CH$ bezw. nebenstehende Formel *(S. 232)*. Die neutralen Salze sind grün, die sauren rot (LIFSCHITZ, *B.* 47, 1069 Anm. 2; vgl. L., *B.* 47, 1659). — $KC_7H_6O_3N + C_7H_7O_3N + H_2O$. Rotbraun (L., *B.* 47, 1076). — $KC_7H_6O_3N$. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: L., *Ph. Ch.* 87, 573.

[Formel: Benzolring mit O·CH₃ oben, ON und OH unten]

5-Chlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-dioxim $C_7H_7O_4N_2Cl = HC{<}{CCl\text{———}C(O\cdot CH_3) \atop C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)}{>}CH$. *B.* Man reduziert Chlor-methoxy-benzofuroxan (Syst. No. 4637; Formel I) in Alkohol mit alkal. Hydroxylamin-Lösung (GREEN, ROWE, *Soc.* 101, 2457). — Bräunlich-

[Formeln I. und II.: $CH_3\cdot O$, Cl-substituierter Benzolring mit Furoxan-Ring (N, N, O)]

gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser und Benzol; löslich in Alkalihydroxyden, -carbonaten und -acetaten mit tiefroter Farbe; gibt ähnlich gefärbte Lösungen mit starken Säuren. — Bei der Wasserdampfdestillation der alkal. Lösung entsteht Chlor-methoxy-benzofurazan (Syst. No. 4510; Formel II auf S. 597). — Hat Farbstoffeigenschaften.

5 - Chlor - 4 - äthoxy - benzochinon - (1.2) - dioxim $C_8H_9O_3N_2Cl$ = HC<CCl————C(O·C₂H₅)>CH / C(:N·OH)·C(:N·OH). *B.* Man reduziert Chlor-äthoxy-benzofuroxan (Syst. No. 4637; Formel I) in Alkohol mit alkal. Hydroxylaminlösung (Green, Rowe, *Soc.* 101, 2458). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser und Benzol. — Gibt bei der Wasserdampfdestillation der alkal. Lösung Chlor-äthoxy-benzofurazan (Syst. No. 4510; Formel II).

I. Cl·, C_2H_5·O· (Benzolring) <N(O)N> O   II. Cl·, C_2H_5·O· (Benzolring) ·N, ·N >O

3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) („Heptachlor-o-chinohemibrenzcatechinäther") $C_{12}HO_4Cl_7$, s. nebenst. Formel *(S. 233)*. Ist identisch mit dem im *Hptw. (Bd. VII, S. 603)* als Verbindung $C_{12}H_2O_4Cl_6$ (?) von Jackson, MacLaurin (*Am.* 38, 138, 166) beschriebenen Präparat; das aus Benzol + Ligroin umkrystallisierte Produkt von J., McL. enthielt ¹/₂ Mol Krystallbenzol (J., Kelley, *Am.* 47, 202). — *B.* Entsteht bei 24-stdg. Einw. von Benzylalkohol auf 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) bei Zimmertemperatur (J., K.; vgl. J., McL.). — Liefert bei der Reduktion mit SO_2 in verd. Alkohol [3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-phenyl]-[2.5.6-trichlor-3.4-dioxy-phenyl]-äther (Ergw. Bd. VI, S. 542) (J., K., *Am.* 47, 206; vgl. J., McL., *Am.* 38, 168). Beim Erwärmen einer Lösung in Eisessig mit rauchender Salpetersäure entstehen die Verbindungen $C_{12}H_3O_7NCl_6$ und $C_{12}H_4O_8NCl_7$ (J., K., *Am.* 49, 447). Einw. von Alkohol: J., K., *Am.* 47, 214, 216. Einw. von Essigsäureanhydrid: J., K., *Am.* 47, 205; vgl. a. J., McL., *Am.* 38, 166.

(Formel: Ring mit Cl, Cl·, Cl·, Cl, ·OH; —O—C=CCl—CO / ClC=CCl—CO)

Verbindung $C_{12}H_3O_7NCl_6$. Vgl. darüber Jackson, Kelley, *Am.* 49, 449.

Verbindung $C_{12}H_4O_8NCl_7$. Vgl. darüber Jackson, Kelley, *Am.* 49, 449.

Verbindung $C_{13}H_4O_7NCl_7$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_4O_8NCl_7$: J., K., *Am.* 49, 457.

Verbindung $C_{15}H_8O_8NCl_7$. *B.* aus der Verbindung $C_{13}H_4O_7NCl_7$: J., K., *Am.* 49, 458.

Verbindung $C_{13}H_6O_8NCl_7$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_4O_8NCl_7$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 456.

Verbindung $C_{12}H_3O_4Cl_7$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_4O_8NCl_7$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 459.

Verbindung $C_{11}HO_3Cl_7$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_3O_4Cl_7$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 463.

Verbindung $C_{11}O_3Cl_6$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_3O_4Cl_7$ (s. o.) oder der Verbindung $C_{11}HO_3Cl_7$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 463.

Verbindung $C_{13}H_8O_5Cl_6$. *B.* aus der Verbindung $C_{11}O_3Cl_6$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 466.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_5Cl_6$. *B.* aus der Verbindung $C_{11}O_3Cl_6$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 467.

Verbindung $C_{12}H_4O_6Cl_6$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_4O_8NCl_7$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 461.

Verbindung $C_{16}H_5O_4Cl_7$. *B.* aus der Verbindung $C_{12}H_4O_8NCl_7$ (s. o.): J., K., *Am.* 49, 468.

3.5.6 - Trichlor - 4 - [3.4.5.6 - tetrachlor - 2 - acetoxy - phenoxy] - benzochinon - (1.2) („Heptachlor-o-chinohemiacetylbrenzcatechinäther") $C_{14}H_3O_5Cl_7$ = CH_3·CO·O·C_6Cl_4·O·C<CCl·CO / CCl:CCl>CO. *B.* Aus 3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) bei Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (Jackson, Kelley, *Am.* 47, 205; vgl. a. J., MacLaurin, *Am.* 38, 166). — Cremefarbige Nadeln. F: 195°.

3.5.6-Tribrom-4-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) („Heptabrom-o-chinohemibrenzcatechinäther") $C_{12}HO_4Br_7$, s. nebenstehende Formel *(S. 234)*. Ist identisch mit dem im *Hptw. (Bd. VII, S. 606)* beschriebenen, von Jackson, Porter (*Am.* 31, 97) und J., MacLaurin (*Am.* 37, 103) fälschlich als Verbindung $C_{12}H_4O_5Br_8$ [γ-Methanol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)] aufgefaßten Produkt (J., Flint, *Am.* 43, 8, 10). — Zur Bildung aus der Verbindung $C_{12}H_4O_5Br_8$ (α-Methanol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2); *Hptw. Bd. VII, S. 605)* durch längere Einw. von Acetanhydrid vgl. a. J., Fl. — Gelbe Platten. F: 244° (J., Fl.).

(Formel: Ring mit Br, Br·, Br·, Br, ·OH; —O—C=CBr—CO / BrC=CBr—CO)

3.5 - Dinitro - 4 - methoxy - benzochinon - (1.2) - diazid - (1) $C_7H_4O_8N_4$ = $HC<{C(NO_2)\cdot C(O\cdot CH_3) \atop C(:N_2)\text{——}CO}>C\cdot NO_2$. Siehe bei 2.6-Dinitro-3-oxy-1-methoxy-4-diazo-benzol (Syst. No. 2199).

3.6 - Dinitro - 4 - methoxy - benzochinon - (1.2) - diazid - (1) $C_7H_4O_8N_4$ = $O_2N\cdot C<{CH\cdot C(O\cdot CH_3) \atop C(:N_2)\text{——}CO}>C\cdot NO_2$. Siehe bei 2.5-Dinitro-3-oxy-1-methoxy-4-diazo-benzol (Syst. No. 2199).

3.6 - Dinitro - 4 - äthoxy - benzochinon - (1.2) - diazid - (1) $C_8H_6O_8N_4$ = $O_2N\cdot C<{CH\cdot C(O\cdot C_2H_5) \atop C(:N_2)\text{——}CO}>C\cdot NO_2$. Siehe bei 2.5-Dinitro-3-oxy-1-äthoxy-4-diazo-benzol (Syst. No. 2199).

3. ***Cyclohexadien-(1.4)-ol-(1)-dion-(3.6), 2-Oxy-benzochinon-(1.4), Oxychinon*** $C_6H_4O_3 = OC<{CH:C(OH) \atop CH{=\!=}CH}>CO$. *B.* Man oxydiert 1.2.4-Trioxy-benzol in Äther mit Silberoxyd unter Zusatz von Na_2SO_4 (Willstätter, Müller, *B.* **44**, 2180). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Bräunt sich bei 120° und wird bis 124° schwarz. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol unter Braunfärbung; 85 cm^3 Äther lösen ca. 1 g, die äther. Lösung ist beständig. Leicht löslich in Wasser mit ganz schwach saurer Reaktion, die Lösung wird rasch dunkel. — Färbt sich am Licht nach einigen Tagen dunkel und verharzt. Macht aus verd. Jodwasserstoff-Lösung Jod frei, bläut aber Guajacharzlösung nicht. Wird durch schweflige Säure zu Oxyhydrochinon reduziert. Alkalien färben die wäßr. Lösung dunkelrotbraun, dann schwarz. Gibt mit Oxyhydrochinon ein Chinhydron (s. u.). — Ist geruchlos, reizt aber zum Niesen.

Verbindung von 2-Oxy-benzochinon-(1.4) mit Oxyhydrochinon $C_{12}H_{10}O_6$ = $HO\cdot C_6H_3(:O)_2 + C_6H_3(OH)_3$ *(S. 234)*. *B.* Aus 2-Oxy-benzochinon-(1.4) und Oxyhydrochinon in Äther (W., M., *B.* **44**, 2181). — Schwarze, grünlich glänzende Prismen.

2 - Methoxy - benzochinon - (1.4), Methoxychinon $C_7H_6O_3$ = $OC<{CH:C(O\cdot CH_3) \atop CH{=\!=\!=}CH}>CO$ *(S. 234)*. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 3-Methoxy-fuchson (Gomberg, van Stone, *Am. Soc.* **38**, 1594). — F: 145° (Moore, *Soc.* **99**, 1045; G., v. St.). — Riecht nicht nach Chinon (M.).

5 - Chlor - 2 - oxy - benzochinon - (1.4), 5 - Chlor - 2 - oxy - chinon $C_6H_3O_3Cl$ = $OC<{CH:C(OH) \atop CCl{=\!=}CH}>CO$. *B.* Bei kurzem Aufbewahren einer Lösung von 3.6-Dichlor-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester *(Hptw. Bd. X, S. 940)* in überschüssiger verd. Natronlauge (Stieglitz, *Am.* **13**, 40). — Dunkelrote Platten (aus Aceton oder Alkohol). Sublimiert unter geringer Zersetzung, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther. Leicht löslich in Alkalien.

2 - Methylmercapto - benzochinon - (1.4), Methylmercaptochinon $C_7H_6O_2S$ = $OC<{CH:C(S\cdot CH_3) \atop CH{=\!=\!=}CH}>CO$. *B.* Man oxydiert 3-Methylmercapto-4-amino-phenol mit Chromschwefelsäure und kocht das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt in wenig Eisessig mit der berechneten Menge verd. Salpetersäure (Zincke, Müller, *B.* **46**, 1780). Bei der Oxydation von Methylmercapto-hydrochinon mit Chromschwefelsäure oder $FeCl_3$ (Z., M., *B.* **46**, 1780, 1781). — Rote Nadeln (aus Methanol). F: 148°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, weniger in Eisessig und Methanol. — Schweflige Säure reduziert zu Methylmercapto-hydrochinon. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Chloroform entsteht Tetrachlor-p-chinon. Liefert mit Anilin in heißem Eisessig 2.5-Dianilino-p-chinon und Methylmercaptan. — Wird durch konz. Schwefelsäure schwarzgrün gefärbt. Löslich in Salpetersäure (D: 1,4) mit tiefroter Farbe.

2 - Methylmercapto - benzochinon - (1.4) - oxim - (1) bezw. 4 - Nitroso - 3 - methylmercapto - phenol, Methyl - [6 - nitroso - 3 - oxy - phenyl] - sulfid $C_7H_7O_2NS$ = $OC<{CH:C(S\cdot CH_3) \atop CH{=\!=\!=}CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot NO$. *B.* Man kocht Methyl-[6-nitroso-3-dimethylamino-phenyl]-sulfid mit 1 n-NaOH (Zincke, Müller, *B.* **46**, 1779). Bei Einw. von $NaNO_2$ auf 3-Oxy-1-methylmercapto-benzol in Essigsäure (Z., Ebel, *B.* **47**, 931). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in heißem Eisessig, weniger in Benzol;

löslich in Alkali mit violetter Farbe (Z., M.). — Bei Reduktion mit Schwefelammonium entsteht 3-Methylmercapto-4-amino-phenol (Z., M.).

Acetat $C_9H_9O_3NS = C_7H_8ONS \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 165° (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 1779). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$.

1. ***2.3-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.3-Dioxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CHO$ (*vgl. S. 240*). *B:* Man kocht eine Lösung von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Eisessig mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **43**, 1813; P., SCHÜBEL, L., *A.* **383**, 312; GERNGROSS, *Bio. Z.* **108**, 89). — Schwefelgelbe Nadeln. Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol (P., SCH., L.). Der Dampf ist gelbgrün (P., L.). Ist in der Kälte geruchlos, der Dampf reizt die Schleimhäute (P., L.). F: 108° (P., L.), 107° (G.), 102—104° (TAMBOR, Priv.-Mitt.). Kp_{754}: 235° (geringe Zers.) (P., L.; P., SCH., L.); Kp_{14}: 119—120° (P., SCH., L.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Aceton, Alkoholen und heißem Benzol (P., SCH., L.). Die Lösung in Wasser ist grünlich; die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind gelb, die Lösungen in Alkalien orangerot (P., L.). Ist schwer flüchtig mit Wasserdampf (P., L.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (P., L.). Gibt eine in farblosen Blättchen krystallisierende Verbindung mit $NaHSO_3$ (P., SCH., L., *A.* **383**, 315). Beim Erwärmen mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht eine bei ca. 300° schmelzende Verbindung (blaßgelbe Nadeln aus Wasser) (P., SCH., L.). Das Bariumsalz gibt mit Phosgen das Carbonat des 2.3-Dioxy-benzaldehyds (Syst. No. 2763) (P., L.). Durch Umsetzen mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum auf 150—190° entsteht tetramolekulares 3-Propenyl-brenzcatechin (Ergw. Bd. VI, S. 458) (P., v. BUTTLAR, *A.* **383**, 285). — Färbt die Haut und tierische Faser gelb und zieht schwach auf Metallbeizen (P., L.). Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefgrüne Färbung (P., L.). — Kupfersalz. Ockerbraun (P., SCH., L.). — Über die Zusammensetzung des ziegelroten und orangefarbenen Bariumsalzes vgl. P., SCH., L., *A.* **383**, 316. — Aluminiumsalz und Bleisalz. Gelb (P., SCH., L.). — Kobaltsalz. Rostbraun (P., SCH., L.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 167° (P., SCH., L.).

2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 3-Methoxy-salicylaldehyd $C_8H_8O_3 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CHO$ (*S. 240*). Bei der *Darst.* nach TIEMANN, KOPPE (*B.* **14**, 2021) aus Guajacol und Chloroform in Natronlauge braucht der Wasserdampf nicht überhitzt zu werden (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 482). — Hellgelbe bezw. hellgrünlichgelbe Nadeln (aus Wasser bezw. Ligroin). F: 44—45° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 33), 45,5° (N.; CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 112; TAMBOR, Priv.-Mitt.). Läßt sich leicht unterkühlen (N.). Kp_{10}: 128° (CL., EI.); Kp_{11}: 129° (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 282 Anm.); Kp: 265—266° (N.). Thermische Analyse der Gemische mit Vanillin (Eutektikum bei etwa 70° und etwa 30 Gew.-% Vanillin): N. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Ligroin und Essigsäureanhydrid, leicht löslich in Alkohol, Äther, CCl_4 und Eisessig (N.). — Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 215° entsteht 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure; bei 250° entsteht 2.3-Dioxy-benzoesäure, bei Temperaturen oberhalb 250° erhält man Brenzcatechin (R., LI., *Ar.* **253**, 39). 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd liefert mit 1 Mol Brom in Eisessig 5(?)-Brom-2-oxy-3-methoxy-benzaldehyd (R., LI., *Ar.* **253**, 37). Gibt beim Kochen der Lösung in Eisessig mit 48%iger Bromwasserstoffsäure 2.3-Dioxy-benzaldehyd (PAU., LOCKEMANN, *B.* **43**, 1813; PAU., SCHÜBEL, LO., *A.* **383**, 312). Bei Einw. von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung entsteht 5(?)-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzaldehyd (R., LI., *Ar.* **253**, 37). Gibt beim Kochen mit 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in methylalkoholischer Kalilauge 5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-hydrindon-(1); beim Sättigen einer Lösung von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in Eisessig mit Chlorwasserstoff entsteht 8.5′.6′-Trimethoxy-[indeno-1′.2′:2.3-benzopyroxoniumchlorid] (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2444) (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2385, 2386). 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd liefert mit 1,1 Mol Essigsäureanhydrid in Gegenwart von ca. 4 Mol Pyridin 3-Methoxy-2-acetoxy-benzaldehyd (R., BEYER, *Ar.* **253**, 380).

$CH_3 \cdot O$ Cl O=C ·O·CH₃ CH=C CH₂ ·O·CH₃

Gibt mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat bei längerem Kochen 8-Methoxy-cumarin (N., *A. ch.* [8] **19**, 494; vgl. R., LI., *Ar.* **253**, 40). Liefert mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge konz. Schwefelsäure 3-Methoxy-2-acetoxy-benzaldiacetat; bei längerer Einw. von 1 Mol Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge von verd. Schwefelsäure, $ZnCl_2$ oder entwässertem Kupfersulfat bei Zimmertemperatur oder bei Einw. von Acetylchlorid entsteht die Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$ (S. 601) (R., B., *Ar.* **253**, 379; vgl. a. R., LI., *Ar.* **253**, 36). Gibt beim Erhitzen mit Malonester und wenig Piperidin 8-Methoxy-cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester (PE., R., *Soc.* **105**, 2382). Läßt

sich mit Diazolösungen zu Farbstoffen kuppeln (N., *A. ch.* [8] 19, 496). Bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid oder besser Äthylmagnesiumbromid entsteht α-Oxy-α-[2-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan, das beim Erhitzen im Vakuum auf 150—170° 2-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol liefert (PAU., v. B., *A.* **383**, 282; CL., EI., *A.* **401**, 53; vgl. a. DOUETTEAU, *Bl.* [4] **11**, 655). — Färbt in essigsaurem Bad Wolle intensiv goldgelb, Seide hellgelb (N., *A. ch.* [8] **19**, 483). Anwendung zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn usw.: AGFA, D.R.P. 272737; *C.* **1914** I, 1613; *Frdl.* **11**, 741. — Ist schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (N.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 128° (R., LI., *Ar.* **253**, 35), bei 130—131° (N., *A. ch.* [8] **19**, 503).

Über eine additionelle Verbindung mit $Na_2S_2O_4$ vgl. NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 498. — $C_8H_8O_3 + NaHSO_3$. Krystalle (N., *A. ch.* [8] **19**, 497). Wird durch Säuren, Alkalien und siedendes Wasser zersetzt.

Salze: N., *A. ch.* [8] **19**, 487, 489. — $NaC_8H_7O_3 + H_2O$. Citronengelbe Tafeln (aus verd. Alkohol) (N.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Wird bei 120° wasserfrei. Wird in wäßr. Lösung durch Einw. von Luft zersetzt.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd bei längerer Einw. von 1 Mol Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge von verd. Schwefelsäure, Zinkchlorid oder entwässertem Kupfersulfat oder bei Einw. von Acetylchlorid (RUPP, BEYER, *Ar.* **253**, 380; R., LINCK, *Ar.* **253**, 36 Anm. 2). — Blättchen (aus Eisessig). F: 233—234°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Eisessig und Benzol. — Enthält keine Acetylgruppen. Läßt sich nicht methylieren. Bei Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid und einer geringen Menge konz. Schwefelsäure entsteht 3-Methoxy-2-acetoxy-benzaldiacetat. Liefert bei der Behandlung mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds.

2.3-Dimethoxy-benzaldehyd $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Man erwärmt ein Alkalisalz des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds mit Dimethylsulfat und Alkalilauge auf dem Wasserbad (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 490; vgl. a. DOUETTEAU, *Bl.* [4] **9**, 934; RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 35). Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds und Dimethylsulfat in Benzol (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 317). — Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Ligroin). F: 52° (D.), 52—53° (N.), 54° (PAU., SCH., LO.), 54—55° (R., LI.). Kp_{745}: 256° (korr.); Kp_{12}: 137° (korr.) (PAU., SCH., LO.). Flüchtig mit Wasserdampf (N.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (N.; R., LI.), schwer löslich in kaltem Wasser (N.; R., LI.); unlöslich in Alkalilaugen (N.). — Bei Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol entsteht 2.3-Dimethoxy-benzylalkohol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2384). Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd (PE., R., *Soc.* **105**, 2389). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (PE., R., *Soc.* **105**, 2384) oder bei Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (D., *Bl.* [4] **11**, 652) erhält man 2.3-Dimethoxy-benzylalkohol und 2.3-Dimethoxy-benzoesäure. Liefert mit Natriumsuccinat und Acetanhydrid bei 125° 5-Oxo-2-[2.3-dimethoxy-phenyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3) (PE., R., *Soc.* **105**, 2391). — Greift die Schleimhäute heftig an (N.). — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe; löslich in konz. Salpetersäure mit orangegelber Farbe; die Lösung entwickelt nach kurzer Zeit Stickoxyde (N.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 138° (N., *A. ch.* [8] **19**, 506). — $C_9H_{10}O_3 + Na_2S_2O_4$. Nadeln (N., *A. ch.* [8] **19**, 500). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Ist beständiger als die entsprechende Verbindung des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds. — $C_9H_{10}O_3 + NaHSO_3$. Prismen (N., *A. ch.* [8] **19**, 500). Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in verd. Alkohol. Wird durch Säuren, Alkalien und siedendes Wasser leicht zersetzt.

3-Methoxy-2-allyloxy-benzaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Alkohol (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 112). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 156—160°. — Kleinere Mengen lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Beim Erhitzen auf etwa 210° erhält man 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd und 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd.

3-Methoxy-2-acetoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus 1 Mol 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 1,1 Mol Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 1 Mol Pyridin (RUPP, BEYER, *Ar.* **253**, 380). — Blättchen (aus Benzol). F: 76°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

2-Oxy-3-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd $C_9H_8O_5 = (CH_3\cdot O\cdot CO_2)(HO)C_6H_3\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 297. — *B.* Man kocht das Carbonat des 2.3-Dioxy-benzaldehyds (Syst. No. 2763) mit Methanol (P., L., *B.* **43**, 1814; P., SCH., L., *A.* **383**, 320). Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf das Mononatriumsalz des 2.3-Dioxy-benzaldehyds in Benzol (P., SCH., L.). — Blätter (aus Methanol). F: 115° (P., SCH., L.). Schwer löslich in Äther und Wasser, leichter in Benzol und Aceton; löslich in Sodalösung mit gelber Farbe (P., SCH., L.). — Beim Erhitzen entsteht das Carbonat

des 2.3-Dioxy-benzaldehyds (P., SCH., L.). Läßt sich nicht methylieren (P., SCH., L.). — Gibt in sodaalkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfonsäure eine orangefarbene Lösung (P., SCH., L.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief violettrot gefärbt (P., SCH., L.). — $Cu(C_9H_7O_5)_2$. Olivgelbe Blättchen (P., SCH., L.).

3-Methoxy-2-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O\cdot CO_2)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds mit Chlorameisensäuremethylester in Benzol (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 317). Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge unter Kühlung (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1261). — Tafeln (aus Aceton oder aus Ligroin + Benzol). F: 59° (Zers.) (M., T.), 60° (P., SCH., L.). Kp_{18}: 170—176° (P., SCH., L.).

3-Methoxy-2-acetoxy-benzaldiacetat $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man läßt überschüssiges Essigsäureanhydrid auf 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure längere Zeit bei Zimmertemperatur einwirken (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 36; R., BEYER, *Ar.* **253**, 379). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 83°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin.

[2.3-Dimethoxy-benzal]-aminoacetal, 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl-imid] $C_{15}H_{23}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit 1 Mol Aminoacetal auf dem Wasserbad (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2382). — Kp_{18}: 209°. — Einw. von Chlorwasserstoff in 72%iger Schwefelsäure: P., R.

[2.3-Dimethoxy-benzal]-aminoessigsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit 1 Mol Aminoessigsäureäthylester auf dem Wasserbad (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2382). — Öl. — Wird leicht hydrolysiert.

2-Oxy-3-methoxy-benzaldoxim $C_8H_9O_3N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder heißem Wasser). F: 123° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 501), 121° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 34). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (R., L.); schwer löslich in Ligroin (N.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (N.). — Gibt auf Metallbeizen schwache Färbungen (N.).

2.3-Dimethoxy-benzaldoxim $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 502). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, schwer in Ligroin und Alkalien.

2.3-Dioxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_3N_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 226° (Zers.) (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **43**, 1814; P., SCHÜBEL, L., *A.* **383**, 315). Schwer löslich (P., SCH., L.).

Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-benzaldazin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 196° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 34), 198—199° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 516). Löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkohol (N.; R., L.); löslich in Äther (R., L.), fast unlöslich in Äther und Ligroin (N.); löslich in Alkalien mit gelber Farbe (N.). Die alkoh. Lösung fluoresciert (N.).

2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 225° (Zers.) (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1749). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylatlösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* **107**, 1743. — $C_9H_{11}O_3N_3 + 2HCl$. Gelb. F: 158° (Zers.). Unbeständig.

Bis-[2.3-dimethoxy-benzal]-hydrazin, 2.3.2'.3'-Tetramethoxy-benzaldazin $C_{18}H_{20}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 151° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 517). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin; unlöslich in Alkalien. — Bildet mit Mineralsäuren intensiv gelbe Salze.

2.3-Dimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 231° (Zers.) (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1749). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylatlösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* **107**, 1743. — $C_{10}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Gelb. Sehr zerfließlich.

5(?)-Brom-2-oxy-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_3Br = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2Br\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 1 Mol Brom in Eisessig (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 37). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

5(?)-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_5N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 1 Mol 65%iger Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 37). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2389). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 88°. — Liefert beim Erhitzen mit Aceton und verd. Kalilauge 4.5.4'.5'-Tetramethoxy-indigo.

2.3-Dioxy-benzaldehyd-bis-[4-nitro-benzylmercaptal] $C_{21}H_{18}O_6N_2S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 2.3-Dioxy-benzaldehyd, dem Zinksalz des 4-Nitro-benzylmercaptans und Alkohol ein (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 274). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 177°.

2. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.4-Dioxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd*** $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 241).* Stellungsbezeichnung in den von Resorcylaldehyd abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *Darst.* In ein Gemisch aus 10 g Resorcin, 150 cm³ Äther, 3 g trocknem Zinkchlorid und 5 g Bromcyan leitet man mehrere Stunden lang Chlorwasserstoff ein und kocht die abgeschiedenen Krystalle mit Wasser (KARRER, *Helv.* 2, 92; vgl. indessen JOHNSON, LANE, *Am. Soc.* 43, 354). — Fast farblose Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 135°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 4-Methyl-resorcin(?) (CLEMMENSEN, *B.* 47, 62; vgl. a. J., L., *Am. Soc.* 43, 351, 355). — Durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und nachfolgende Oxydation entsteht ein nachchromierbarer Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 223463; *C.* 1910 II, 352; *Frdl.* 10, 214). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 159° (KNÖPFER, *M.* 31, 102). — $C_7H_6O_3+HBr$. Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol) (GOMBERG, CONE, *A.* 376, 235).

OH
HO· ⟨ ⟩ ·CHO

4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-2-methyläther $C_8H_8O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 241).* *B.* Man diazotiert 2-Methoxy-4-amino-benzaldehyd in schwefelsaurer Lösung und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *R.* 29, 409). — F: 153°.

2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-4-methyläther, 4-Methoxy-salicylaldehyd $C_8H_8O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 242).* Über das Vorkommen im Chlorocodon-Wurzelöl vgl. a. SCHIMMEL & Co., *C.* 1911 II, 1802. — F: 40—42°.

2.4-Dimethoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 242).* *B.* Aus 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd und Dimethylsulfat (BLANKSMA, *R.* 29, 409). — Bei längerer Einw. von Nitroäthan in Gegenwart einer geringen Menge Äthylamin bei Zimmertemperatur entsteht 2.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol (KAUFFMANN, *B.* 52, 1431). Analog entsteht mit Phenylnitromethan und Methylamin in Alkohol α'-Nitro-2.4-dimethoxy-stilben (K.).

Bis-[2.4-dioxy-benzal]-hydrazin, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-benzaldazin, Resorcylaldazin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 243).* Setzt sich mit 2 Mol Semicarbazid in verd. Alkohol teilweise zu Resorcylaldehyd-semicarbazon um (KNÖPFER, *M.* 32, 761).

2.4-Dioxy-benzaldehyd-semicarbazon, Resorcylaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_3N_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Hellgelbe Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). Wird bei 210° rot, bei 260° dunkel (Übergang in das Azin?) (KNÖPFER, *M.* 31, 101). Sehr wenig löslich in Alkohol und siedendem Wasser. — Beim Kochen mit Hydrazin in verd. Alkohol entsteht das Azin (K., *M.* 32, 761). Analog entsteht beim Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol Resorcylaldehyd-phenylhydrazon.

3. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.5-Dioxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd*** $C_7H_6O_3$, s. nebenstehende Formel.

OH
⟨ ⟩ ·CHO
OH

2.5-Dimethoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 245).* Gibt in alkoh. Lösung mit Nitromethan und methylalkoholischer Kalilauge ω-Nitro-2.5-dimethoxy-styrol (KAUFFMANN, *B.* 50, 635). Gibt mit Nitroäthan in Gegenwart von Äthylamin 2.5-Dimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol. Mit Phenylnitromethan und Methylamin entsteht α'-Nitro-2.5-dimethoxy-stilben.

2.5-Dioxy-benzaldehyd-semicarbazon, Gentisinaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_3N_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 249° (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 334). Schwer löslich.

2.5-Dioxy-benzaldehyd-dimethylmercaptal, Gentisinaldehyd-dimethylmercaptal $C_9H_{12}O_2S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Gentisinaldehyd und Methylmercaptan in Äther mit Chlorwasserstoff (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 275). — Nicht destillierbares Öl.

2.5-Dioxy-benzaldehyd-bis-[4-nitro-benzylmercaptal], Gentisinaldehyd-bis-[4-nitro-benzylmercaptal] $C_{21}H_{18}O_6N_2S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Gentisinaldehyd und dem Zinksalz des 4-Nitro-benzylmercaptans in Alkohol mit Chlorwasserstoff (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 275). — Grünliche Prismen (aus Eisessig). F: 170°.

4. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 3.4-Dioxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd*** $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 246)*. Stellungsbezeichnung in den von „Protocatechualdehyd" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* u. *Darst.* Aus 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 190). Zur Bildung durch Erhitzen von Piperonal mit Chlorschwefel und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 165727; *C.* **1906** I, 511; *Frdl.* **8**, 1277) vgl. SCH. & Co., D. R. P. 223643; *C.* **1910** II, 511; *Frdl.* **10**, 987. Durch Behandeln von Piperonal mit PCl_5 und Chlor in Toluol oder mit Phosphor und Chlor in Chloroform (L. SCHMIDT, D. R. P. 278778; *C.* **1914** II, 1080; *Frdl.* **12**, 175) oder von Piperonaldiacetat mit Chlor in CCl_4 (SCHM., D. R. P. 295337; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **13**, 265) und Verseifen der Reaktionsprodukte mit Wasser. Durch Behandeln von Piperonal mit Sulfurylchlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SCH. & Co., D. R. P. 165727) erhielt WEISSE (*B.* **43**, 2605) keinen Protocatechualdehyd. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 309. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,8\times10^{-8}$ (P., SCH., L.). {Verhält sich bei der Titration .... *Ph. Ch.* **63**, 742}; P., SCH., L., *A.* **383**, 311).

Formel: HO (3), HO·(4) — Benzolring — (1)·CHO; Ringpositionen 3, 2 / 4, 1 / 5, 6

Protocatechualdehyd liefert bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden 3.4-Dioxy-toluol (SCHEPSS, *B.* **46**, 2570). Gibt mit Brom in Eisessig 5-Brom-3.4-dioxy-benzaldehyd (PSCHORR, *A.* **391**, 29). Zur Bildung von Isovanillin aus je 1 Mol Protocatechualdehyd, Methyljodid und Kalilauge in Alkohol (BERTRAM, D.R.P. 63007; *Frdl.* **3**, 895) vgl. PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 294, 326. Beim Erhitzen des neutralen Bariumsalzes mit Dimethylsulfat in Benzol erhält man neben Veratrumaldehyd etwa gleiche Mengen Vanillin und Isovanillin (P., SCH., L.). Protocatechualdehyd liefert mit Acetanhydrid in Gegenwart von Ferrichlorid Protocatechualdehyd-tetraacetat (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 126). Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons bei Gegenwart von etwas Salicylsäure in Alkohol bei 10°: GRASSI, *G.* **40** II, 152. — Physiologische Wirkung: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge gelb (P., SCH., L., *A.* **383**, 304). — $Ba(C_7H_5O_3)_2+3H_2O$. Schwach grünlichgelbe Nadeln (P., SCH., L., *A.* **383**, 325). Wird bei 105° wasserfrei. — $BaC_7H_4O_3+2H_2O$ (bei 120°). Gelbe Schuppen (P., SCH., L., *A.* **383**, 324). Gibt bei 160—170° bei kurzem Erhitzen 1 Mol Wasser (unter Rotfärbung), bei mehrstündigem Erhitzen alles Wasser ab.

4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther, Vanillin $C_8H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHO$ *(S. 247)*. Stellungsbezeichnung in den von „Vanillin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *V.* Über Vorkommen in Harzen vgl. noch BINDER, *Ar.* **252**, 549, 557; BAMBERGER, v. KLIMBURG, *M.* **38**, 463. In Weizenkörnern und in jungen Weizenpflanzen (SULLIVAN, *C.* **1915** I, 911). v. LIPPMANN (*B.* **45**, 3432) fand Vanillin in Blüten von Gymnadenia albida. Über Verteilung des Vanillins in der Vanillefrucht vgl. v. FELLENBERG, *C.* **1916** I, 391. Im Cabureíbabalsam (von Myrocarpus fastigiatus und frondosus) (TSCHIRCH, WERDMÜLLER, *Ar.* **248**, 432). In bläulichen Blüten der Kartoffel (v. L., *B.* **52**, 905). — *B.* Neben Isovanillin und Veratrumaldehyd bei der Einw. von Dimethylsulfat in Benzol auf das neutrale Bariumsalz des Protocatechualdehyds (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 326). Über die Bildung von Vanillin bei der Einw. von Ozon auf Eugenol (OTTO, VERLEY, D.R.P. 97620; *Frdl.* **4**, 1280) vgl. HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 34; GRIGNARD, DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 811. Bei der Einw. von Sauerstoff auf Isoeugenol in Eisessig entstehen geringe Mengen Vanillin (H., H., *B.* **48**, 37); in fast quantitativer Ausbeute entsteht Vanillin durch Oxydation von Isoeugenol in Essigsäure mit Luft bei 50—60° unter gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (GENTHE & Co., D.R.P. 224071; *C.* **1910** II, 513; *Frdl.* **9**, 1130). Bei der Einw. von Ozon auf Isoeugenol in Eisessig (O., V., D.R.P. 97620) erhält man 38% Vanillin, wenn man 1%iges Ozon verwendet; bei Anwendung von stärkerem Ozon wird die Ausbeute beträchtlich verringert (H., H., *B.* **48**, 35; vgl. WITT, *B.* **48**, 232)[1]). Man behandelt Isoeugenol in Essigester mit 1%igem Ozon und reduziert das entstandene Ozonid in Äther mit Zinkstaub und Eisessig; Ausbeute 71% (H.,

Formel: O·CH₃ (3), HO·(4) — Benzolring — (1)·CHO; Ringpositionen 3, 2 / 4, 1 / 5, 6

[1]) Vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BRINER, PATRY, DE LUSERNA, *Helv.* **7**, 71.

H., *B.* 48, 37). Aus Isoeugenol durch Oxydation mit Alkalichlorat-Lösung, der etwas Osmiumtetroxyd zugesetzt ist (HOFMANN, *B.* 45, 3336; D.R.P. 267906; *C.* 1914 I, 199).

Physikalische Eigenschaften. Über instabile Krystallmodifikationen des Vanillins, die bei Unterkühlung auftreten, vgl. TAMMANN, *Ph. Ch.* 25, 468; R. MÜLLER, *Ph. Ch.* 86, 231. Erstarrungspunkt: 78,85—78,95° (BOEHRINGER & Söhne, *Ch. Z.* 39, 32). Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 105, 2495. 100 g Pyridin lösen bei 20—25° ca. 300 g Vanillin (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1402). Schmelzpunkte von Gemischen mit Guajacolcarbonat, Benzoesäure, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, Acetanilid, Cumarin, Phthalsäureanhydrid und Piperonal: LEHMANN, *Ch. Z.* 38, 402. Thermische Analyse des Systems mit Acenaphthen (Eutektikum, F: 67,5° bei 55,7 Gew.-$^0/_0$ Vanillin): DE FAZI, *G.* 46 I, 345; des Systems mit Chloressigsäure: KENDALL, GIBBONS, *Am. Soc.* 37, 155. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure s. S. 606. Vanillin ist mit Wasserdampf erst von 115° an nennenswert flüchtig (NOELTING, *A. ch.* [8] 19, 481). Diffusion von Vanillin in Methanol: THOVERT, *C. r.* 150, 270; *Ann. Physique* [9] 2, 418.

Chemisches Verhalten. Die Umwandlung von Vanillin in Dehydrodivanillin beim Belichten von Lösungen unter Luftausschluß (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 101; 11 II, 149; *B.* 35, 3596) erfolgt auch in sauerstofffreien Lösungsmitteln (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] 20 II, 717, 720). Dehydrodivanillin entsteht ferner bei der Oxydation von Vanillin mit Natriumpersulfat bei Gegenwart von Eisensalzen in Wasser (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] 93, 2) oder mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase aus weißen Rüben oder Meerrettich (HERZOG, POLOTZKY, *H.* 73, 247; H., MEIER, *H.* 73, 258). Bei der Oxydation von Vanillin mit 0,5 n-Salpetersäure im Licht entstehen geringe Mengen Blausäure (JORISSEN, *C.* 1910 II, 148). Vanillin gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden 4-Oxy-3-methoxy-toluol (SCHEPSS, *B.* 46, 2571). Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol, Alkohol oder Essigester 4-Oxy-3-methoxy-benzylalkohol (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 159). Vanillin gibt beim Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Alkohol und Erhitzen des entstandenen Vanillin-allyläthers auf 210° bis 220° 4-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 116). Bei der Umsetzung von Vanillin mit Phloroglucin und alkoh. Salzsäure entsteht nicht Phloroglucinvanillein (ETTI, *M.* 3, 640), sondern eine amorphe Verbindung $C_{14}H_{12}O_5$; bei der Einw. auf Phloroglucin in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von Verbindungen $C_{14}H_{12}O_5$ und $C_{20}H_{18}O_8$ (WENZEL, *M.* 34, 1952). Vanillin gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $FeCl_3$, $FeSO_4$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CuSO_4$, PCl_3, konz. Schwefelsäure oder Sulfoessigsäure Vanillintriacetat (KNOEVENAGEL, *A.* 402, 121). Vanillin liefert mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin Oxalsäure-bis-[2-methoxy-4-formyl-phenylester] (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2719), mit Oxalylbromid in Äther Oxalsäure-bis-[α-brom-4-oxy-3-methoxybenzylester] (A., VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1743). Vanillin liefert mit dem Hydrochlorid des o-Amino-thiophenols in verd. Alkohol oder mit dem Zinksalz des o-Amino-thiophenols in Eisessig 2-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-benzthiazol (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* 47, 3081; vgl. CLAASZ, *B.* 49, 1145). Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons bei Gegenwart von etwas Salicylsäure in Alkohol bei 10°: GRASSI, *G.* 40 II, 152.

Einw. von Vanillin auf Samenkeimung und Pflanzenwachstum: CAMERON, *J. phys. Chem.* 14, 422; SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 355.

Analytisches. Vanillin gibt mit Brom in wäßriger oder essigsaurer Lösung eine rote Färbung bezw. einen roten Niederschlag (PISOVSCHI, *B.* 43, 2139), mit Bromwasser und $FeSO_4$-Lösung eine grüne bis blaugrüne (HUBBARD, *C.* 1913 I, 848), mit Phosphorwolframsäure + Phosphormolybdänsäure eine blaue Färbung (FOLIN, DENIS, *C.* 1913 I, 848). Mit Acenaphthen und konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette (DE FAZI, *G.* 46 I, 334), mit Isobutylalkohol und konz. Schwefelsäure eine bläulichrote Färbung (v. FELLENBERG, *C.* 1916 I, 391). Über weitere Farbenreaktionen vgl. VAN ECK, *C.* 1910 I, 1756; HÄUSSLER, *Fr.* 53, 363, 691; 54, 104. — Nachweis als p-Nitro-benzyläther (S. 606): REID, *Am. Soc.* 39, 307. Das Phenylurethan schmilzt bei 116—117° (BRADY, DUNN, *Soc.* 105, 2416), das p-Brom-phenylhydrazon bei 145° (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 319), 145,5° (HANUŠ, *C.* 1900 II, 692), 146° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 19 II, 192; *G.* 43 II, 539). — Prüfung von Vanillin auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 745; vgl. a. LEHMANN, *Ch. Z.* 38, 389, 402; BOEHRINGER & Söhne, *Ch. Z.* 39, 31; SCHIMMEL & Co., *C.* 1916 I, 56. — Vanillin läßt sich als p-Nitro-phenylhydrazon quantitativ bestimmen (FEINBERG, *Am.* 49, 107). Zur Bestimmung als p-Brom-phenylhydrazon (HANUŠ, *C.* 1900 II, 693) vgl. F., *Am.* 49, 104. Bestimmung durch Umsetzung mit überschüssigem Hydrazin und Rücktitration mit Jod und Thiosulfat: LAUTENSCHLÄGER, *Ar.* 256, 87. Colorimetrische Verfahren für die Bestimmung in Vanille: HUBBARD, *C.* 1913 I, 848; FOLIN, DENIS, *C.* 1913 I, 848; HARDER, *C.* 1913 II, 1255; v. FELLENBERG, *C.* 1916 I, 391. — Bestimmung in künstlichen Vanilleextrakten: WINTON, ALBRIGHT, BERRY, *C.* 1915 II, 367.

Additionelle Verbindungen und Salze.

Verbindung mit Bromwasserstoffsäure $C_8H_8O_3+HBr$. Citronengelbe Krystalle (aus Benzol) (GOMBERG, CONE, *A.* 376, 235). — $NaFe(C_8H_7O_3)_4+{}^1/_2H_2O$. *B.* Aus Vanillin, Ferriacetat und Natriumhydroxyd in absol. Alkohol (WEINLAND, NEFF, *Ar.* 252, 606). Rotviolettes, fast schwarzes Krystallpulver. — $K_2Fe(C_8H_7O_3)_5+H_2O$. *B.* Aus Vanillin, Ferriacetat und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (W., N.). Schwarzes Pulver. — Verbindung mit Kaliumformiat $2C_8H_8O_3+KCHO_2$. Nach Vanillin riechende Nadeln (W., BÄBLOCHER, *B.* 52, 157). — Verbindung mit Natriumacetat $2C_8H_8O_3+NaC_2H_3O_2$. Nadeln (W., B., *B.* 52, 158). — Verbindung mit Kaliumacetat $3C_8H_8O_3+2KC_2H_3O_2$. Krystalle (W., B., *B.* 52, 158). — Verbindungen mit Trichloressigsäure: Durch thermische Analyse ermittelten KENDALL, GIBBONS (*Am. Soc.* 37, 155) die Existenz der Verbindungen $2C_8H_8O_3+C_2HO_2Cl_3$ (unbeständig; F: ca. 45°), $C_8H_8O_3+C_2HO_2Cl_3$ (unbeständig; F: ca. 23°) und $C_8H_8O_3+2C_2HO_2Cl_3$ (beständig; F: 14,3°). — Verbindungen mit Kaliumpropionat: $3C_8H_8O_3+2KC_3H_5O_2$. Hellgelbe Krystalle (W., B., *B.* 52, 158). — $C_8H_8O_3+KC_3H_5O_2$. Blättchen (W., B., *B.* 52, 158). — Verbindung mit Kaliumbutyrat $3C_8H_8O_3+2KC_4H_7O_2$. Prismen (W., B., *B.* 52, 159).

Glykurovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ *(S. 254)*. Wird durch Emulsin nicht gespalten (SERA, *H.* 88, 464).

3-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-methyläther, Isovanillin $C_8H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHO$ *(S. 254)*. Stellungsbezeichnung in den von „Isovanillin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Zur Bildung aus Protocatechualdehyd und Methyljodid in Gegenwart von KOH in alkoh. Lösung (BERTRAM, D. R. P. 63007; *Frdl.* 3, 895) vgl. PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 294, 326. Neben Vanillin und Veratrumaldehyd bei der Einw. von Dimethylsulfat in Benzol auf das neutrale Bariumsalz des Protocatechualdehyds (P., SCH., L.). — Geschwindigkeit der Bildung des Phenylhydrazons bei Gegenwart von etwas Salicylsäure in Alkohol bei 10°: GRASSI, *G.* 40 II, 152. — $NaC_8H_7O_3$. *B.* Aus Isovanillin und Natriummethylat in Methanol + Äther (P., *B.* 48, 2012). Gelbe Nadeln.

[Formel: Benzolring mit OH (Stellung 3), $CH_3\cdot O\cdot$ (Stellung 4), $\cdot CHO$ (Stellung 1); Ringpositionen 1–6]

3.4-Dimethoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-dimethyläther, Vanillinmethyläther, Veratrumaldehyd $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 255)*. Stellungsbezeichnung in den von „Veratrumaldehyd" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *V.* Im äther. Öl einer javanischen Cymbopogon-Art (HOFMAN, *C.* 1919 III, 886). — *B.* Neben Vanillin und Isovanillin bei der Einw. von Dimethylsulfat in Benzol auf das neutrale Bariumsalz des Protocatechualdehyds (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 326). Bei der Spaltung von Methyleugenol-ozonid mit Eisessig (HARRIES, HAARMANN, *B.* 48, 40). — *Darst.* Zur Darstellung aus Vanillin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. ROSENMUND, *B.* 43, 3415. — F: 42—43° (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] 20 II, 721). — Geht in benzolischer Lösung im direkten Sonnenlicht in 3.4-Dimethoxy-benzoesäure über (PU.). Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol oder Alkohol 3.4-Dimethoxy-benzylalkohol (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 162). Gibt mit Brom in Eisessig 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd (PSCHORR, *A.* 391, 32; vgl. PICCININI, *C.* 1905 II, 623). Mit alkoh. Kalilauge entstehen 3.4-Dimethoxy-benzylalkohol und Veratrumsäure (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 929). Durch Umsetzung mit Nitromethan und alkoh. Kalilauge und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure entsteht ω-Nitro-3.4-dimethoxy-styrol (R., *B.* 43, 3415; D. R. P. 244321; *C.* 1912 I, 961; *Frdl.* 10, 1236); behandelt man das Reaktionsprodukt mit verd. Essigsäure und reduziert dann mit Natriumamalgam, so erhält man β-Oxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin (R., *B.* 46, 1049). Verhalten von Veratrumaldehyd gegen Benzoylbromid: ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1740.

[Formel: Benzolring mit $CH_3\cdot O$ (Stellung 3), $CH_3\cdot O\cdot$ (Stellung 4), $\cdot CHO$ (Stellung 1); Ringpositionen 1–6]

3-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-äthyläther, Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$ *(S. 256)*. *B.* Beim Erhitzen von Vanillinkohlensäureäthylester auf 135° bezw. 195° (ROSENMUND, *B.* 46, 1042; R., DORNSAFT, *B.* 52, 1746). — Monokline, sehr plastische Krystalle (DUFFOUR, *C.* 1913 II, 1036). F: 64° (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] 20 II, 722). — Geht bei Belichtung in benzolischer Lösung in 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure über (P.). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äthylacetat 3-Methoxy-4-äthoxy-benzylalkohol (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 163).

3-Methoxy-4-[4-nitro-benzyloxy]-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther], Vanillin-[4-nitro-benzyläther] $C_{15}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin und 4-Nitro-benzylbromid in alkoh.-alkalischer Lösung (REID, *Am. Soc.* 39, 307). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124,5°.

3 - Methoxy - 4 - acetoxy - benzaldehyd, Protocatechualdehyd - 3 - methyläther-4-acetat, Vanillinacetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ *(S. 258)*. *B.* Man löst 67 g Vanillin in der berechneten Menge 1n-Kalilauge und versetzt allmählich mit 51 g Essigsäureanhydrid (PISOVSCHI, *B.* 43, 2139). — F: 78° (VAVON, *A. ch.* [9] 1, 164). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol, Äther oder Essigester 3-Methoxy-4-acetoxy-benzylalkohol (VA., *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 164). Liefert mit Benzoylbromid Benzoesäure-[α-brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzylester]; reagiert analog mit Oxalylbromid (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* 40, 1738, 1743).

Oxalsäure-bis-[2-methoxy-4-formyl-phenylester] $C_{18}H_{14}O_8 = OHC \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin und Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin in der Kälte (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2719). — Krystalle (aus Eisessig). F: 203—204°. Löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4 - Oxy - 3 - [carbomethoxy - oxy] - benzaldehyd, Protocatechualdehyd - 3 - kohlensäuremethylester $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$ *(S. 258)*. *B.* Aus dem Carbonat des Protocatechualdehyds (Syst. No. 2763) beim Kochen mit Methanol (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 331). — F: 96°. 100 cm³ Wasser von 15° lösen ca. 0,8 g; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Toluol und Ligroin. — Geht bei der Destillation im Vakuum wieder in das Carbonat des Protocatechualdehyds über. — Gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

4-Methoxy-3-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-methyläther-3-kohlensäuremethylester, Isovanillinkohlensäuremethylester, Carbomethoxyisovanillin $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Isovanillins und Chlorameisensäuremethylester in Benzol (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 327). Man schüttelt eine äther. Lösung von Protocatechualdehyd-3-kohlensäuremethylester mit Dimethylsulfat, Natriumbicarbonat und Wasser (P., SCH., L., *A.* 383, 331). — Nadeln (aus Wasser oder 50%igem Methanol). F: 121°. Leicht löslich in Essigester und Chloroform, schwerer in kaltem Äther, Alkohol und Benzol.

3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-kohlensäuremethylester, Vanillinkohlensäuremethylester, Carbomethoxyvanillin $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* 372, 67; PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 327). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 89° (korr.) (F., F.), 91,5° (P., SCH., L.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (F., F.; P., SCH., L.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3-Methoxy-4-[carbomethoxy-oxy]-benzoesäure (F., F.). — Wird der äther. Lösung durch $NaHSO_3$-Lösung entzogen (F., F.).

3-Methoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-kohlensäureäthylester, Vanillinkohlensäureäthylester, Carbäthoxyvanillin $C_{11}H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ *(S. 258)*. *B.* {Aus Vanillin und Chlorameisensäureäthylester .... (ZIMMER & Co., D. R. P. 101684; *C.* 1899 I, 1174}; ROSENMUND, *B.* 46, 1042; R., DORNSAFT, *B.* 52, 1746). — F: 71° (R.; R., D.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (R., D.). — Geht beim Erhitzen auf 135° (R.) bezw. 195° (R., D.) in Vanillinäthyläther über. Setzt man Carbäthoxy-vanillin mit Nitromethan und Natriummethylat um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure, so erhält man 1¹-Nitro-3-methoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-1-vinyl-benzol; behandelt man das Reaktionsprodukt mit Essigsäure, so erhält man β-Nitro-α-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-äthylalkohol (R.). Carbäthoxyvanillin liefert beim Umsetzen mit Aminoessigsäureäthylester und Natrium in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkali β-Oxy-α-amino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure (R., D.).

3.4 - Bis - [carbäthoxy - oxy] - benzaldehyd, Dicarbäthoxyprotocatechualdehyd $C_{13}H_{14}O_7 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (ROSENMUND, *B.* 46, 1043; R., DORNSAFT, *B.* 52, 1747). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 215—217°. — Gibt bei der Umsetzung mit Nitromethan und Natriummethylat-Lösung und darauffolgenden Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure 1¹-Nitro-3.4-bis-[carbäthoxy-oxy]-1-vinyl-benzol; behandelt man das Reaktionsprodukt mit Essigsäure, verseift mit Natronlauge und reduziert mit Natriumamalgam, so erhält man β-Oxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylamin (R., *B.* 46, 1043, 1049). Liefert mit Aminoessigsäureäthylester und Natrium in Äther β-Oxy-α-amino-β-[3.4-bis-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-propionsäureäthylester (R., D.).

3-Methoxy-4-acetoxy-benzaldiacetat, Protocatechualdehyd-3-methyläther-triacetat, Vanillintriacetat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 259)*. *B.* Aus Vanillin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $FeCl_3$, $FeSO_4$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$,

$CuSO_4$, PCl_3, konz. Schwefelsäure oder Sulfoessigsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 121). — F: 90°.

3.4-Diacetoxy-benzaldiacetat, Protocatechualdehyd-tetraacetat $C_{15}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Ferrichlorid (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 126). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

Oxalsäure-bis-[α-brom-4-oxy-3-methoxy-benzylester] $C_{18}H_{16}O_8Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHBr\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CHBr\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalylbromid und Vanillin in Äther (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1743). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93—95°.

Oxalsäure-bis-[α-brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzylester] $C_{22}H_{20}O_{10}Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinacetat und Oxalylbromid (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1743). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 142—143° (Zers.).

3.4-Dioxy-benzaldoxim, Protocatechualdoxim $C_7H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 259)*. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Natronlauge (HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* **50**, 465). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 157°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, Benzol, Xylol und Chloroform. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt. Gibt mit Essigsäureanhydrid bei 125° 3.4-Diacetoxy-benzonitril. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine gelblichgrüne Färbung.

4-Oxy-3-methoxy-benzaldoxim, Protocatechualdehyd-3-methyläther-oxim, Vanillinoxim $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 259)*. *B.* (Aus Vanillin .... (LACH, *B.* **16**, 1786); HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* **50**, 463). — Prismatische Tafeln. F: 117° (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2414). — Liefert mit Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur 4-Oxy-3-methoxy-benzaldoximacetat, in der Wärme 3-Methoxy-4-acetoxy-benzaldoximacetat (B., D.). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Schwach gelb. F: 139° (B., D.).

4-Oxy-3-methoxy-benzaldoximacetat, Vanillin-oximacetat $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinoxim und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2415). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°. Bildet kein Hydrochlorid.

3.4-Dimethoxy-benzaldoxim, Protocatechualdehyd-dimethyläther-oxim, Veratrumaldoxim $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 259)*. F: 94° (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2417). — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Schwach rötlich. F: 151° (B., D., *Soc.* **105**, 2416).

3.4-Dimethoxy-benzaldoxim-methyläther, Veratrumaldoxim-methyläther $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Veratrumaldoxim und Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2417). — Schwach, aber ziemlich unangenehm riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°.

3.4-Dimethoxy-benzaldoximacetat, Veratrumaldoximacetat $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Veratrumaldoxim und Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2417). — Krystalle (aus Petroläther). F: 68°.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzaldoximacetat, Vanillinacetat-oximacetat $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinoxim und Acetanhydrid in der Wärme (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2415). — Schwach rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°.

Bis-[3.4-dioxy-benzal]-hydrazin, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzaldazin, Protocatechualdazin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 259)*. Setzt sich mit Semicarbazid zum Semicarbazon um (KNÖPFER, *M.* **32**, 761).

3.4-Dioxy-benzaldehyd-semicarbazon, Protocatechualdehyd-semicarbazon $C_8H_9O_3N_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zersetzt sich von 230° an unter Dunkelfärbung (KNÖPFER, *M.* **31**, 103). — Setzt sich mit Hydrazin in siedendem verdünntem Alkohol teilweise zu Protocatechualdazin um (K., *M.* **32**, 761). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Protocatechualdehyd-phenylhydrazon (K., *M.* **31**, 103).

Bis-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-benzaldazin, Vanillinazin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 260)*. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung von 195—197° an, wird wieder fest und schmilzt von neuem bei 230—233° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 518). Ziemlich löslich in Alkohol unter Fluorescenz, sehr wenig in Benzol, Äther, Ligroin und Chloroform (N.). Löslich in Alkalien und verd. Säuren mit intensiv gelber Farbe (N.). — Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in siedendem verdünntem Alkohol Vanillinsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **32**, 756).

4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Vanillin-semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 260)*. *B.* Durch Umsetzung von

Vanillin mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1745). — Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: H., H., *Soc.* 107, 1743. — Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig Vanillinphenylhydrazon (KNÖPFER, *M.* 31, 93). — $C_9H_{11}O_3N_3 + 2HCl$. Orangegelb. Sintert bei 40°, zersetzt sich bei 78° (H., H., *Soc.* 107, 1748). Zersetzt sich an der Luft.

Bis-[3.4-dimethoxy-benzal]-hydrazin, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzaldazin, Veratrumaldazin $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 260)*. Liefert bei der pyrogenen Zersetzung etwas 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-stilben (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 11, 21).

3.4-Dimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Veratrumaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 260)*. Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1743. — $C_{10}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Dunkelorangegelb. Beginnt bei 90° zu schmelzen und zersetzt sich bei 130° (H., H., *Soc.* **107**, 1748). An der Luft unbeständig.

6-Chlor-3.4-dioxy-benzaldehyd, 6-Chlor-protocatechualdehyd $C_7H_5O_3Cl$ = $(HO)_2C_6H_2Cl\cdot CHO$. *B.* Man erhitzt 6-Chlor-piperonal mit 1,8 Tln. Chlorschwefel 1 Stde. auf 150° und 6 Stdn. auf 130° und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (WEISSE, *B.* **43**, 2605). — F: 211°.

6-Chlor-4 (oder 3)-oxy-3 (oder 4)-[carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd $C_{10}H_9O_5Cl$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-3.4-dioxy-benzaldehyd und ca. 1 Mol Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge (WEISSE, *B.* **43**, 2605). — Blättchen (aus Wasser). F: 135°.

2-Brom-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Brom-isovanillin $C_8H_7O_3Br$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CHO$ [1]. *B.* Aus Isovanillin und 1 Mol Brom in Eisessig (PAULY, *B.* **48**, 2013). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $NaC_8H_6O_3Br$. Gelbe Krystalle.

5-Brom-3.4-dioxy-benzaldehyd, 5-Brom-protocatechualdehyd $C_7H_5O_3Br$ = $(HO)_2C_6H_2Br\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Brom in Eisessig (PSCHORR, *A.* **391**, 29). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230° (korr.). — Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 138—140°.

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 5-Brom-vanillin $C_8H_7O_3Br$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CHO$ *(S. 260)*. *B.* Aus Vanillin und Brom in Chloroform unter Eiskühlung (PSCHORR, *A.* **391**, 30) oder in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (BRADY, DUNN, *Soc.* **107**, 1859). — Blättchen. F: 164—166° (korr.) (PSCH.).

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 5-Brom-veratrumaldehyd $C_9H_9O_3Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CHO$ *(S. 260)*. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung auf 5-Brom-protocatechualdehyd (PSCHORR, *A.* **391**, 30) oder auf 5-Brom-vanillin (PSCH.; JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 921; ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1740). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Methanol). F: 62—64° (PSCH.), 62° (J., R.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) 5-Brom-6-nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd (J., R.). Liefert mit Benzoylchlorid Benzoesäure-[α-chlor-5-brom-3.4-dimethoxy-benzylester] (A., V.).

5-Brom-3.4-diacetoxy-benzaldehyd $C_{11}H_9O_5Br$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-3.4-dioxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid (PSCHORR, *A.* **391**, 30). — Prismen (aus Methanol). F: 82—84° (korr.).

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzaldoxim, 5-Brom-vanillin-oxim $C_8H_8O_3NBr$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-vanillin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (BRADY, DUNN, *Soc.* **107**, 1859). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°. — Wird bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit alkal. $KMnO_4$-Lösung völlig zerstört. Gibt mit Acetanhydrid bei schwachem Erwärmen oder bei gewöhnlicher Temperatur 5-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldoximacetat, bei 1-stdg. Kochen 5-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril. — $C_8H_8O_3NBr + HCl$. Krystalle. F: 175° (Zers.).

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldoxim, 5-Brom-veratrumaldoxim $C_9H_{10}O_3NBr$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 923).

5-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldoxim-acetat, 5-Brom-vanillin-acetat-oximacetat $C_{12}H_{12}O_5NBr$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] HENRY, SHARP, *Soc.* **1930**, 2281, 2285.

5-Brom-vanillinoxim und Acetanhydrid bei schwachem Erwärmen oder bei gewöhnlicher Temperatur (BRADY, DUNN, *Soc.* 107, 1860). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 122°.

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon, 5-Brom-veratrumaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{12}O_3N_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 202° bis 203° (korr.) (PSCHORR, *A.* 391, 30).

6-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 6-Brom-veratrumaldehyd $C_9H_9O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CHO$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 260)* als x-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd beschriebenen Verbindung zu (PSCHORR, *A.* 391, 23). — *B.* Aus Veratrumaldehyd und Brom in Eisessig (PSCH., *A.* 391, 32). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 149—150° (korr.) (PSCH.). Leicht löslich außer in Ligroin und Wasser (PSCH.). — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzylalkohol und 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure (PSCH.). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) 6-Brom-2-nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd (JACKSON, ROBINSON, *Soc.* 111, 920).

6-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldoxim, 6-Brom-veratrumaldoxim $C_9H_{10}O_3NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CH:N\cdot OH$. Blättchen. F: 167—168° (korr.) (PSCHORR, *A.* 391, 33). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzonitril.

x-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, x-Brom-veratrumaldehyd $C_9H_9O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CHO$ *(S. 260)*. Ist als 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd (s. o.) erkannt worden (PSCHORR, *A.* 391, 23).

2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-vanillin $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CHO$ *(S. 261)*. *B.* {Aus Vanillinacetat .... (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* 32, 3407)}; PISOVSCHI, *B.* 43, 2139). — Gibt beim Schütteln mit konz. Kalilauge 2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure (JONA, *R. A. L.* [5] 21 II, 206).

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-veratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 261)*. *B.* {Aus 2-Nitro-vanillin .... durch Einw. von Dimethylsulfat .... (P., *B.* 39, 3108}; PISOVSCHI, *B.* 43, 2140). — F: 63°.

2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-vanillinacetat $C_{10}H_9O_6N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$ *(S. 261)*. *B.* Man trägt Vanillinacetat bei 0—15° in $2^1/_2$ Tle. rauchende Salpetersäure ein (PISOVSCHI, *B.* 43, 2139). — Die von PSCHORR, SUMULEANU (*B.* 32, 3408) festgestellte Gelbfärbung im Licht konnte bei einem reinen Präparat nicht beobachtet werden (PI.).

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-vanillin $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CHO$ *(S. 261)*. F: 175—176° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 24).

5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-veratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 262)*. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das in Toluol suspendierte Kaliumsalz des 5-Nitro-vanillins bei 135—140° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 24).

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldoxim, 5-Nitro-vanillinoxim $C_8H_8O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 262)*. *B.* Aus 5-Nitro-vanillin und Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat (BRADY, DUNN, *Soc.* 107, 1861). — Schwach orangegelbe Nadeln (aus Alkohol), tief orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 216°. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid das Monoacetat und das Diacetat, bei der Umsetzung mit Acetylchlorid in Pyridin das Monoacetat des 5-Nitro-vanillinoxims. — Hydrochlorid. F: 204° (Zers.). — $NaC_8H_7O_5N_2$. Rote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldoxim oder 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldoximacetat, Monoacetat des 5-Nitro-vanillinoxims $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Diacetat (s. u.) beim Erwärmen von 5-Nitro-vanillinoxim mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* 107, 1861). Aus 5-Nitro-vanillinoxim und Acetylchlorid in Pyridin (B., D.). — Orangefarbene Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 105° wasserfrei. F: 147°.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldoximacetat, Diacetat des 5-Nitro-vanillinoxims $C_{12}H_{12}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Monoacetat (s. o.) beim Erwärmen von 5-Nitro-vanillinoxim mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* 107, 1861). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in verd. Natronlauge.

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 6-Nitro-veratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 262)*. Wird durch Methanol im Dunkeln bei längerem Aufbewahren oder beim Kochen nicht verändert; bei der Belichtung einer methylalkoholischen Lösung entstehen 6-Nitroso-3.4-dimethoxy-benzoesäuremethylester und 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd-dimethylacetal (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 353); 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benz-

aldehyd-dimethylacetal entsteht auch bei der Einw. von 1%/₀iger methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B., E., *A.* 371, 335). Bildet mit Aceton in Gegenwart von Alkali keinen Tetramethoxyindigo (PISOVSCHI, *Bl.* [4] 9, 548).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd-dimethylacetal, 6-Nitro-veratrumaldehyd-dimethylacetal $C_{11}H_{15}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd durch Einw. von 1%/₀iger methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 335). Neben 6-Nitroso-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester bei der Belichtung einer Lösung von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd in Methanol (B., E., *A.* 371, 355). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 54,5—55,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer B nzin. — Geht bei Belichtung in festem Zustand oder in benzolischer Lösung in 6-Nitroso-3.4-dimethoxy-benzoesäuremethylester über (B., E., *A.* 371, 335).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldoxim, 6-Nitro-veratrumaldoxim $C_9H_{10}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 178—180° (Bad 168—170°) (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 336). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, kaltem Äther, heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol.

6-Brom-2-nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 6-Brom-2-nitro-veratrumaldehyd $C_9H_8O_5NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd und Salpetersäure (D: 1,42) (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 920). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. — Liefert mit Aceton und Kalilauge 4.4′-Dibrom-6.7.6′.7′-tetramethoxy-indigo.

5-Brom-6-nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 5-Brom-6-nitro-veratrumaldehyd $C_9H_8O_5NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd und Salpetersäure (D: 1,42) (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 923). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung 5-Brom-6-nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure.

3.4-Dioxy-benzaldehyd-dimethylmercaptal, Protocatechualdehyd-dimethylmercaptal $C_9H_{12}O_2S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf Protocatechualdehyd und Methylmercaptan in Äther (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 274). Durch Verseifung des zugehörigen Carbonats (Syst. No. 2763) mit wäßr. Pyridin (P., v. B.). — Blättchen (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Benzol und Petroläther.

5. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(2)-dion-(3.6), 3-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3-Oxy-toluchinon***[1] $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CO}{CO\text{——}CH}}{>}CH$.

3-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3-Methoxy-toluchinon $C_8H_8O_3 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)\cdot CO}{CO\text{———}CH}}{>}CH$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methoxy-3-amino-toluol mit verd. Chromschwefelsäure (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* 49, 1490). — Öl; erstarrt bei Eiskühlung. — Gibt bei der Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure 3.6-Dioxy-2-methoxy-toluol.

6-Chlor-3-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) (?), 6-Chlor-3-oxy-toluchinon (?) $C_7H_5O_3Cl = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CO}{CO\text{——}CCl}}{>}CH$ (?). *B.* Aus 5-Chlor-2.3.6-trioxy-toluol durch Oxydation mit Salpetersäure (ZINCKE, *A.* 417, 231). — Hellrote Nadeln (aus Benzin). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. Löslich in Alkalien mit grünlicher Farbe.

6. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(4)-dion-(3.6), 5-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Oxy-toluchinon***[1] $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}}{>}C\cdot OH$.

5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Methoxy-toluchinon $C_8H_8O_3 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}}{>}C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Ferrichlorid auf 3.4-Dimethoxy-6-amino-toluol und auf 2.5-Dioxy-4-methoxy-toluol (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97, 1137). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—172° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Reduktion mit schwefliger Säure 2.5-Dioxy-4-methoxy-toluol. Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther eine blaugrüne Färbung.

3.6-Dichlor-5-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-5-oxy-toluchinon $C_7H_4O_3Cl_2 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl}{CCl\cdot CO}}{>}C\cdot OH$ *(vgl. S. 264)*. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-toluol

[1] Bezifferung des Toluchinons s. S. 352.

(Ergw. Bd. VI, S. 549) durch Oxydation mit Salpetersäure (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 251). — Rote, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol); gibt beim Aufbewahren oder beim Erwärmen das Benzol ab und wird gelb. Nimmt auch bei der Krystallisation aus Eisessig oder Alkohol Lösungsmittel auf. F: 157°. Löslich in heißem Wasser mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Hellrot übergeht. Die alkal. Lösungen sind violett. — Gibt mit o-Phenylendiamin eine rote, bei 240° schmelzende Verbindung. — Natriumsalz. Dunkelviolette Nadeln.

7. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Oxy-toluchinon***[1]) $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot C(OH) \atop CH\text{——}CO}{>}CH$.

6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Methoxy-toluchinon $C_8H_8O_3 = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot C(O\cdot CH_3) \atop CH\text{——}CO}{>}CH$ (*S. 264*). *B.* Neben 5-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf 2.3-Dimethoxy-toluol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur; Reinigung durch Reduktion zu 2.5-Dioxy-3-methoxy-toluol und Oxydation mit Ferrichlorid (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* **49**, 1490). Durch Oxydation von 5-Oxy-2.3-dimethoxy-toluol und von 2.3-Dimethoxy-5-amino-toluol mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (M., O., *B.* **49**, 1491, 1492). — Krystalle (aus Ligroin). F: 147—149°.

6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), 6-Oxy-toluchinon-oxim-(1) bezw. **2-Nitroso-3.5-dioxy-toluol, Nitrosoorcin** $C_7H_7O_3N = CH_3\cdot C{<}{C(:N\cdot OH)\cdot C(OH) \atop CH\text{————}CO}{>}CH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H(NO)(OH)_2$ [Ring mit NO, OH, OH] (*S. 264*). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton-Wasser-Gemischen: SLUITER, *C.* **1912 II**, 1273.

3-Chlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-6-oxy-toluchinon $C_7H_5O_3Cl = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot C(OH) \atop CCl\text{——}CO}{>}CH$. *B.* Man versetzt eine mit Äther überschichtete schwefelsaure Lösung von 6-Chlor-3.5-dioxy-2-amino-toluol mit Kaliumbichromat-Lösung (HENRICH, TAUBERT, BIRKNER, *B.* **45**, 313). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 165—166° (Zers.).

3-Chlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), 3-Chlor-6-oxy-toluchinon-oxim-(1) bezw. **6-Chlor-2-nitroso-3.5-dioxy-toluol, Chlornitrosoorcin** $C_7H_6O_3NCl = CH_3\cdot C{<}{C(:N\cdot OH)\cdot C(OH) \atop CCl\text{————}CO}{>}CH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H(NO)(OH)_2Cl$ [Ring mit NO, OH, Cl, OH]. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Amylnitrit in alkoh. Kalilauge auf 2-Chlor-3.5-dioxy-toluol (HENRICH, TAUBERT, BIRKNER, *B.* **45**, 312). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 159—160°; wird kurz vor dem Schmelzpunkt dunkelrot; zersetzt sich bei 165°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigester und heißem Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser. Zersetzt Sodalösung schon in der Kälte. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in absol. Alkohol 6-Chlor-3.5-dioxy-2-amino-toluol; bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wird Chlor abgespalten. Beim Erhitzen mit Phenol und konz. Schwefelsäure, Verdünnen und Zusetzen von Alkali entsteht eine tiefrote Lösung, die in dünner Schicht bläulich erscheint. — $KC_7H_5O_3NCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, löslich in Eisessig. Die wäßr. Lösung gibt mit Schwermetallsalzen Niederschläge.

5-Chlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-6-oxy-toluchinon $C_7H_5O_3Cl = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot C(OH) \atop CH\text{——}CO}{>}CCl$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von salzsaurem 3.5-Dioxy-2-amino-toluol mit verd. Chromschwefelsäure (HENRICH, TAUBERT, BIRKNER, *B.* **45**, 308). — Gelbe Krystalle (aus Äther oder Benzol). Sintert oberhalb 160°, F: 181—182°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser. Die wäßr. Lösung ist rot. Ist mit Ätherdampf flüchtig. — Gibt in wäßr. Lösung mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchlorid. Löst sich in Alkalien, Ammoniak oder Natriumacetat-Lösung mit roter Farbe auf; beim Ansäuern der Lösung in Soda erhält man eine Verbindung $(C_7H_5O_3Cl)_x$ (gelbe Krystalle aus Benzol oder Chloroform; wird bei ca. 240° dunkel).

[1]) Bezifferung des Toluchinons s. S. 352.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_3$.

1. ***2.3-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, 3-Acetyl-brenzcatechin, 2.3-Dioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethoxy-acetophenon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad oder mit $AlCl_3$ in Chlorbenzol (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4017, 4018). — Dunkelgelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 97—98° (v. K.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.3-Dioxy-1-äthyl-benzol (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1262). — Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure orangegelb und geht mit gelber Farbe in Lösung (v. K.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (v. K.). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Färbung (v. K.).

2.3-Dimethoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2.3-dimethoxy-phenyl]-carbinol durch Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure bei ca. 30° (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4016). Bildung des Oxims s. unten. — Kp_{14}: 143—144° (v. K.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.3-Dimethoxy-1-äthyl-benzol (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1262). Liefert in Chloroform im Sonnenlicht mit 2 Atomen Brom ω-Brom-2.3-dimethoxy-acetophenon, mit 4 Atomen Brom ω.ω-Dibrom-2.3-dimethoxy-acetophenon (M., T.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe (v. K.).

2.3-Diacetoxy-acetophenon $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dioxy-acetophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4018). — Blättchen (aus Benzol). F: 109° (v. K.). — Liefert mit 2 Atomen Brom in Chloroform im Sonnenlicht ω-Brom-2.3-diacetoxy-acetophenon (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1263).

2.3-Dimethoxy-acetophenon-oxim $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-acetophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in Alkohol (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4017). Beim Kochen von 2.3-Dimethoxy-zimtsäure mit Hydroxylamin in Alkohol (v. K., *B.* **46**, 4022). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 96—97°.

2.3-Dimethoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen. F: 166—167° (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4017).

ω-Brom-2.3-dimethoxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-acetophenon und 2 Atomen Brom in Chloroform im direkten Sonnenlicht (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1262). — Prismen (aus Alkohol). F: 53—54°. Reizt stark zum Niesen. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2.3-Dimethoxy-benzoesäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

ω-Brom-2.3-diacetoxy-acetophenon $C_{12}H_{11}O_5Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2.3-Diacetoxy-acetophenon und 2 Atomen Brom in Chloroform im direkten Sonnenlicht (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Reizt heftig zum Husten. — Gibt beim Kochen mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat 3.7-Dioxy-cumaron (Syst. No. 2402).

ω.ω-Dibrom-2.3-dimethoxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-acetophenon und 4 Atomen Brom in Chloroform im direkten Sonnenlicht (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* **49**, 1262). — Tafeln und Pyramiden (aus Alkohol). F: 67—68°. — Wird durch $KMnO_4$ zu 2.3-Dimethoxy-benzoesäure oxydiert. Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich allmählich.

2. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, 4-Acetyl-resorcin, 2.4-Dioxy-acetophenon, Resacetophenon*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 266)*. Stellungsbezeichnung in den von „Resacetophenon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Zur Bildung aus Resorcin und Eisessig bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 147) vgl. SIRKER, *Soc.* **107**, 1245. Aus Resorcin und Acetonitril beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit $ZnCl_2$ versetzte ätherische Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (HOESCH, *B.* **48**, 1125). Beim Erhitzen von Resorcin mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (N., SIE., *J. pr.* [2] **23**, 150) entsteht nicht Resacetophenon, sondern wesentlich Resodiacetophenon (HELLER, *B.* **45**, 418). — F: 144—145° (HOE.), 145—146° (SIR.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.4-Dioxy-1-äthyl-benzol (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* **35**, 1020; CLEMMENSEN, *B.* **47**, 54). Liefert mit konz. Salpetersäure in Eisessig 3.5(?)-Dinitro-2.4-dioxy-acetophenon (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 264). Beim Eintragen von $POCl_3$ in eine auf 140° erhitzte Lösung von Resacetophenon und $ZnCl_2$ in Eisessig entsteht Resodiacetophenon (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **6**, 152; TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 850; HE.).

(Formel: OH in Stellung 2; HO in Stellung 4; Ring-Positionen 3, 2, 1, 5, 6; in 1: $CO\cdot \overset{\omega}{C}H_3$)

Verbindung $C_8H_7O_3Cl_3Sn$. *B.* Aus Resacetophenon und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *B.* **44**, 2659). Hellgelbe Krystalle. Schmilzt bei ca. 235—248° zu einer tief-

roten Flüssigkeit. Unlöslich in siedendem Benzol und Chloroform, löslich in Pyridin. Wird beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig langsam gelöst, beim Kochen mit Wasser zersetzt.

4-Oxy-2-methoxy-acetophenon, Resacetophenon-2-methyläther, Isopäonol $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben Päonol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcinmonomethyläther und Acetonitril in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (HOESCH, *B.* 48, 1126). — Nadeln (aus Wasser). F: 138°. In Wasser leichter, in Ligroin schwerer löslich als Päonol. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Gibt mit $FeCl_3$-Lösung keine Färbung.

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon, Resacetophenon-4-methyläther, Päonol $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 267)*. *V.* Findet sich in der Wurzel von Paeonia arborea in Form eines Glucosids, das durch ein in der Wurzel von P. arborea und P. officinalis enthaltenes Enzym oder durch verd. Mineralsäuren in Päonol und Glucose gespalten wird (PÉRON, *C.* 1911 I, 1144). — *B.* Aus Resacetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (PFEIFFER, *A.* 398, 160; HOESCH, *B.* 48, 1126; ADAMS, *Am. Soc.* 41, 260). Aus Resacetophenon, 1,1 Mol Methyljodid und 1,1 Mol KOH in siedendem Methanol (CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* 113, 868). Neben Isopäonol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcinmonomethyläther und Acetonitril in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (H., *B.* 48, 1126). — F: 51° (PF.). In Wasser schwerer, in Ligroin leichter löslich als Isopäonol (H.). — Liefert mit Brom in 80%iger Essigsäure 3(oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon (A., *Am. Soc.* 41, 261). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig 3(oder 5 oder 6)-Nitro-2-oxy-4-methoxy-acetophenon (A., *Am. Soc.* 41, 263). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und 10%iger Schwefelsäure in Alkohol 4.4'-Dioxy-6.6'-dimethoxy-3.3'-diacetyl-diphenylmethan (PF., GRIMMER, *B.* 50, 916). Gibt mit Ameisensäureäthylester und fein verteiltem Natrium 7-Methoxy-chromon (PF., G., *B.* 50, 918). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 107° (TIEMANN, *B.* 24, 2854), 108° (A., *Am. Soc.* 41, 260); das p-Nitro-phenylhydrazon zersetzt sich bei 235—236° (TORREY, ADAMS, *B.* 43, 3227).

Verbindung $C_9H_9O_3Cl_3Sn$. *B.* Durch Erwärmen von Päonol mit $SnCl_4$ in Benzol (PFEIFFER, *A.* 398, 161). Fast farblose Blättchen mit $^1/_2$ C_6H_6 (aus Benzol). F: ca. 235°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Eisessig, schwer in heißem Benzol.

2.4-Dimethoxy-acetophenon, Resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 267)*. *B.* {Aus Päonol ... und Methyljodid ... (TAHARA, *B.* 24, 2461}; vgl. CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* 113, 869). Aus Päonol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (TAMBOR, *B.* 43, 1884). — Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (T.). — Gibt mit Brom in alkoh.-essigsaurer Lösung 3(oder 5 oder 6)-Brom-2.4-dimethoxy-acetophenon (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 262). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (A.).

4-Methoxy-2-äthoxy-acetophenon, Resacetophenon-4-methyläther-2-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 268)*. *B.* Aus Päonol und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (TAMBOR, *B.* 43, 1884). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70° (T., Priv.-Mitt.).

2-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon, Resacetophenon-2-methyläther-4-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 268)*. *B.* Aus Resacetophenon-4-äthyläther (*Hptw.*, *S.* 268) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (TAMBOR, *B.* 43, 1883). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49°.

2-Oxy-4-acetoxy-acetophenon (?), Resacetophenon-4(?)-acetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 268)*. Gibt bei der Nitrierung in Eisessig + Alkohol 3.5(?)-Dinitro-2.4-dioxy-acetophenon und dessen Monoacetat (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 265).

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-hydrazon, Päonolhydrazon $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH_2$. *B.* Aus Päonol und 1 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 260). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 73—75°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in kalten Alkalien. — Färbt sich am Licht leicht gelb.

Azin des 2-Oxy-4-methoxy-acetophenons, Päonolazin $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3){:}N \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol Päonol und 1 Mol Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 260). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 226—227°. Unlöslich in siedenden Alkalien.

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-semicarbazon, Päonolsemicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221—222° (v. AUWERS, POHL, *A.* 405, 265).

ω-Chlor-2.4-dioxy-acetophenon, ω-Chlor-resacetophenon, 4-Chloracetyl-resorcin $C_8H_7O_3Cl = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcin und Chloracetonitril in Äther und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SONN, *B.* **50**, 1267). — Prismen (aus verd. Aceton), Nadeln (aus Chloroform, Benzol oder Ligroin). F: 131° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser und Calciumcarbonat oder besser mit Kaliumacetat und Alkohol 3.6-Dioxy-cumaron. Liefert mit Diazomethan in Äther ω-Chlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon. Gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

ω-Chlor-4-oxy-2-methoxy-acetophenon, ω-Chlor-resacetophenon-2-methyläther $C_9H_9O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Neben ω-Chlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcin-monomethyläther und Chloracetonitril in Äther und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SONN, *B.* **52**, 925). — Schuppen (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: 173—174° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Essigester, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung.

ω-Chlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, ω-Chlor-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_9O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-2.4-dioxy-acetophenon und Diazomethan in Äther (SONN, *B.* **50**, 1268). Neben ω-Chlor-4-oxy-2-methoxy-acetophenon beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcin-monomethyläther und Chloracetonitril in Äther und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (S., *B.* **52**, 925). Aus Resorcindimethyläther und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 264). — Prismen oder Nadeln (aus Methanol, Alkohol oder verd. Aceton). F: 116° (v. AU., P.), 114° (S., *B.* **50**, 1268). Leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Petroläther (v. AU., P.). — Gibt bei der Reduktion mit granuliertem Zink und Eisessig auf dem Wasserbad 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (v. AU., P., *A.* **405**, 264). Liefert mit Chlor in Chloroform 5.ω-Dichlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon (v. AU., P., *A.* **405**, 275). Geht bei der Einw. von wäßr. Alkali oder beim Erwärmen mit Natriumacetat oder Kaliumacetat in Alkohol oder Eisessig in 3-Oxy-6-methoxy-cumaron (Syst. No. 2402) über (v. AU., P., *A.* **405**, 264, 265; S., *B.* **50**, 1268; **52**, 925).

ω-Chlor-2.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Chlor-resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Resorcindimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (TAMBOR, DU BOIS, *B.* **51**, 750)[1]. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcindimethyläther und Chloracetonitril in Äther und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SONN, *B.* **51**, 1829). — Nadeln (aus Benzol), Platten (aus Alkohol). F: 119° (T., DU B.), 114—115° (unkorr.) (S.). Leicht löslich in heißem Essigester, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin (S.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe (S.).

5.ω-Dichlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, 5.ω-Dichlor-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_8O_3Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und Chlor in Chloroform (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 275). Aus 4-Chlor-resorcindimethyläther und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (v. AU., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178,5—180°. Löst sich in der Wärme sehr schwer in Ligroin, schwer in Alkohol, etwas leichter in Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol 5-Chlor-3-oxy-6-methoxy-cumaron.

5.ω-Dichlor-4-methoxy-2-acetoxy-acetophenon, 5.ω-Dichlor-resacetophenon-4-methyläther-2-acetat $C_{11}H_{10}O_4Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 5.ω-Dichlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 279). — Nadeln (aus Benzin). F: 93—94°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumcarbonat in benzolischer Lösung 5-Chlor-3-oxy-6-methoxy-2-acetyl-cumaron.

3 (oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, eso-Brom-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_9O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 269*). *B.* Aus Päonol und 1 Mol Brom in 80%iger Essigsäure (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 261). — F: 169° (A.). — Gibt mit Brom in Gegenwart von etwas Jod 3(oder 5 oder 6).ω.ω.ω-Tetrabrom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon (A.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 172,5—173,5°, das p-Brom-phenylhydrazon bei 189,5° (A.); das p-Nitro-phenylhydrazon zersetzt sich bei 222° (TORREY, A., *B.* **43**, 3228).

[1]) Die Präparate, die TUTIN (*Soc.* **97**, 2512) und KUNCKELL (*C.* **1913** I, 1769) auf diese Weise erhielten, sind teilweise entmethyliert (v. AUWERS, Priv.-Mitt.).

3 (oder 5 oder 6)-Brom-2.4-dimethoxy-acetophenon, eso-Brom-resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3(oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 262). Aus 2.4-Dimethoxy-acetophenon in verd. Alkohol und Brom in Essigsäure (A.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

ω-Brom-2.4-dioxy-acetophenon, ω-Brom-resacetophenon, 4-Bromacetyl-resorcin $C_8H_7O_3Br = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff durch eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Bromacetonitril und Resorcin in Äther und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (SONN, *B.* **52**, 926). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 127°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine bordeauxrote Färbung.

ω-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, ω-Brom-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_9O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Bromacetylbromid, Resorcindimethyläther und Aluminiumbromid in CS_2 (TAMBOR, DU BOIS, *B.* **51**, 749; vgl. BLOM, TAMBOR, *B.* **38**, 3590; v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 264). — Prismen (aus Alkohol). F: 92° (T., DU B.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (T., DU B.).

ω-Brom-2.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Brom-resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. Die im *Hptw. (S. 269)* unter dieser Formel beschriebene Verbindung von BLOM, TAMBOR (*B.* **38**, 3590) besteht überwiegend aus ω-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und enthält außerdem Chlor (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 264; vgl. TAMBOR, DU BOIS, *B.* **51**, 749). — *B.* Man leitet Chlorwasserstoff durch eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcindimethyläther und Bromacetonitril in Äther und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (SONN, *B.* **52**, 926). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). F: 102—104° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Essigester und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid 2.4-Dimethoxy-ω-acetoxy-acetophenon(?).

ω-Brom-4-methoxy-2-acetoxy-acetophenon, ω-Brom-resacetophenon-4-methyläther-2-acetat $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$ *(S. 270)*. *B.* Aus ω-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (TAMBOR, DU BOIS, *B.* **51**, 750). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

3(oder 5 oder 6).ω.ω.ω-Tetrabrom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon $C_9H_6O_3Br_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CO\cdot CBr_3$. *B.* Aus 3(oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und Brom bei Gegenwart von etwas Jod (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 262). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 3(oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon. Liefert mit Phenylhydrazin eine dunkelgelbe Substanz von der annähernden Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_2N_4Br_2$.

ω-Jod-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, ω-Jod-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_9O_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Bei längerem Kochen von ω-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon mit konzentrierter wäßriger Kaliumjodid-Lösung (TAMBOR, DU BOIS, *B.* **51**, 750). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 102°.

3(oder 5 oder 6)-Nitro-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, 3 (oder 5 oder 6)-Nitro-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Päonol und Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 215,5—216,5°.

3(oder 5 oder 6)-Nitro-2.4-dimethoxy-acetophenon, 3(oder 5 oder 6)-Nitro-resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3(oder 5 oder 6)-Nitro-2-oxy-4-methoxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 263). In geringer Ausbeute bei der Nitrierung von 2.4-Dimethoxy-acetophenon (A., *Am. Soc.* **41**, 264). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. — Färbt sich im Licht allmählich gelbrot. Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das Phenylhydrazon des 3(oder 5 oder 6)-Nitro-2-oxy-4-methoxy-acetophenons.

eso-Brom-eso-nitro-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, eso-Brom-eso-nitro-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_8O_5NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6HBr(NO_2)(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Brom-resacetophenon-4-methyläther und Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 262). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 112—114°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 204,5—205,5°.

3.5(?)-Dinitro-2.4-dioxy-acetophenon, 3.5(?)-Dinitro-resacetophenon $C_8H_6O_7N_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Resacetophenon oder Resacetophenon-4(?)-acetat in Eisessig-Lösung (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 264, 265). — Schwach gelbliche Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 166—167°. Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 242,5°.

3.5-Dinitro-2-oxy-4-acetoxy-acetophenon (?), 3.5 (?)-Dinitro-resacetophenon-4(?)-acetat $C_{10}H_8O_8N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 3.5-Dinitro-resacetophenon beim Nitrieren von Resacetophenon-4(?)-acetat in Eisessig und Alkohol (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 265). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, 2-Acetyl-hydrochinon, 2.5-Dioxy-acetophenon, Chinacetophenon*** $C_8H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 271)*. Stellungsbezeichnung in den von „Chinacetophenon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.5-Dioxy-1-äthyl-benzol (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* **35**, 1019; CLEMMENSEN, *B.* **47**, 55).

OH (3, 2, 1 · CO · CH₃ (ω), 4, 5, 6) OH

Verbindung $C_8H_7O_3Cl_3Sn$. *B.* Aus Chinacetophenon und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *B.* **44**, 2660). Tiefgelbe Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Benzol. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{12}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 2-Oxy-5-methoxy-acetophenon *(Hptw., S. 271)* mit Bromessigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung um und verseift den erhaltenen Ester mit Kalilauge (v. GRAFFENRIED, v. KOSTANECKI, *B.* **43**, 2155). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 5-Methoxy-3-methyl-cumaron.

4-Äthoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure $C_{12}H_{14}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 2-Oxy-5-äthoxy-acetophenon *(Hptw., S. 272)* mit Bromessigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung um und verseift den entstandenen Ester mit Kalilauge (v. GRAFFENRIED, v. KOSTANECKI, *B.* **43**, 2156). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 5-Äthoxy-3-methyl-cumaron.

ω-Chlor-2-oxy-5-methoxy-acetophenon, ω-Chlor-chinacetophenon-5-methyläther $C_9H_9O_3Cl$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von Hydrochinondimethyläther mit Chloracetylchlorid und frisch dargestelltem $AlCl_3$ in CS_2 (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 281, 282). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). F: 81—81,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. Löslich in Alkalien mit gelber, rasch in Rot übergehender Farbe. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol 3-Oxy-5-methoxy-cumaron (Syst. No. 2402).

ω-Chlor-2.5-dimethoxy-acetophenon, ω-Chlor-chinacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Cl$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Neben ω-Chlor-2-oxy-5-methoxy-acetophenon bei 3-stdg. Kochen von Hydrochinondimethyläther mit Chloracetylchlorid und käuflichem $AlCl_3$ in CS_2 (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 281). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol eine bei 190—195° (12 mm) siedende, nach einiger Zeit erstarrende Substanz.

ω-Brom-2.5-dimethoxy-acetophenon, ω-Brom-chinacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur (TAMBOR, *B.* **44**, 3217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. — Gibt mit Salicylaldehyd-Kalium in siedendem Alkohol 2-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-cumaron.

4. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, 4-Acetyl-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 272)*. *B.* Durch Reduktion von ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure in verd. Alkohol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1051). — Nadeln (aus Chloroform). F: 115—116° (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 56). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dioxy-1-äthyl-benzol (CL.).

4-Oxy-3-methoxy-acetophenon, Acetovanillon, Apocynin $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 272)*. *V.* In der Zwiebel von Buphane disticha Herb. (Haemanthus toxicarius Ait.) (TUTIN, *Soc.* **99**, 1241).

3.4-Dimethoxy-acetophenon, 4-Acetyl-veratrol, Acetoveratron $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 273)*. *B.* Aus 3.4-Dioxy-acetophenon und Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol bei 130° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1051). Durch Reduktion von ω-Chlor-3.4-dimethoxy-acetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure in verd. Alkohol (ST., W.). — *Darst.* Man trägt 500 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in ein mit Eis gekühltes Gemisch aus 500 g Veratrol, 340 g Acetylchlorid und 1250 cm³ CS_2 ein, erwärmt kurze Zeit auf 50°, behandelt das Reaktionsprodukt mit Eis und mit Natronlauge und destilliert (MANNICH, *Ar.* **248**, 137). — F: 48° (ST., W.). Kp: 286—288°; Kp_9: 158° (MA.); Kp_{12}: 165° (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* **51**, 128). Löst sich in 6 Tln. Eiswasser und scheidet sich beim Erwärmen wieder aus (MA.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Alkohol β.γ-Dioxy-β.γ-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-butan, mit Natrium und Alkohol Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (MA., *Ar.* **248**, 139). Liefert mit Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur ω-Brom-3.4-dimethoxy-acetophenon (MA., HAHN, *B.* **44**, 1549); bei guter Kühlung läßt sich eine rotgelbe Verbindung $C_{10}H_{12}O_3Br_2$ isolieren, die bei der

Behandlung mit Alkalien in ω-Brom-3.4-dimethoxy-acetophenon übergeht (HAHN, *B.* 44, 1553; vgl. K., Mü.). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure unter Kühlung entsteht 4.5-Dinitro-veratrol (HARDING, *Soc.* 105, 2795).

3.4 - Dimethoxy - acetophenon - oxim, Acetoveratron - oxim $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140° (MANNICH, *Ar.* 248, 138).

3.4 - Dimethoxy - acetophenon - semicarbazon, Acetoveratron - semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 211° (Zers.) (MANNICH, *Ar.* 248, 138).

ω - Chlor - 3.4 - dioxy - acetophenon, 4 - Chloracetyl - brenzcatechin $C_8H_7O_3Cl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 273)*. *B.* {Beim Erhitzen von 1 Mol Brenzcatechin .... (DZIERZGOWSKI, Ж. 25, 154; *B.* 26 Ref., 589}; MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1548; BARGELLINI, FORLI-FORTI, *G.* 41 I, 753). Beim Erhitzen von Brenzcatechin-methyläther-chloracetat mit $AlCl_3$ auf 100° (v. KRANNICHFELDT, *B.* 46, 4019). Aus Veratrol, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 40° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1049). — Prismen (aus Benzol oder Xylol), Nadeln (aus Wasser). F: 173° (ST., W.; M., H.), 172—173° (B., F.-F.), 171° (v. K.). Kp_{12}: 190° (ST., W.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in verd. Alkohol 3.4-Dioxy-acetophenon (ST., W., *Soc.* 105, 1051), bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dioxy-1-äthyl-benzol (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1023).

ω - Chlor - 3.4 - dimethoxy - acetophenon, 4 - Chloracetyl - veratrol $C_{10}H_{11}O_3Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Methylierung von ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol bei 130° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1049; vgl. a. BARGELLINI, FORLI-FORTI, *G.* 41 I, 754). In geringer Menge aus Veratrol und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 oder Petroläther (TUTIN, *Soc.* 97, 2509; B., F.-F., *G.* 41 I, 755; ST., W.). — Prismen (aus Alkohol, Benzol oder Xylol), Blättchen (aus Wasser). F: 101° (T.; ST., W.), 102—104° (B., F.-F.). Kp_{12}: 190° (ST., W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äthylacetat und Chloroform (T.); leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin (B., F.-F.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in verd. Alkohol 3.4-Dimethoxy-acetophenon (ST., W.). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 110° 2.5-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin und 2.6-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin (Syst. No. 3554) (T.). — Reizt die Schleimhäute stark (T.; B., F.-F.).

ω - Chlor - 3.4 - diacetoxy - acetophenon, 4 - Chloracetyl - brenzcatechin - diacetat $C_{12}H_{11}O_5Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 274)*. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1548). — Krystalle (aus Eisessig). F: 110—111°.

ω-Brom-3.4-dimethoxy-acetophenon, 4-Bromacetyl-veratrol, ω-Brom-acetoveratron $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-acetophenon und Brom in Chloroform oder CS_2 (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1549; vgl. H., *B.* 44, 1553; KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 128). — Krystalle (aus Essigester oder Äther). F: 83° (K., Mü.), 80—81° (MA., H.). Kp_{12}: 182° (K., Mü.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (MA., H.).

ω - Jod - 3.4 - diacetoxy - acetophenon, 4 - Jodacetyl - brenzcatechin - diacetat $C_{12}H_{11}O_5I = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Aus ω-Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenon und Natriumjodid in Aceton (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1548). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 110—111°.

5. ***4.1¹-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[4-oxy-phenyl]-keton, 4.ω-Dioxy-acetophenon, 4-Oxy-benzoylcarbinol*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Oxymethyl - [4 - methoxy - phenyl] - keton, ω - Oxy - 4 - methoxy - acetophenon, 4 - Methoxy - benzoylcarbinol, Anisoylcarbinol $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen des Acetats (s. u.) mit Wasser und Bariumcarbonat (TIFFENEAU, *C. r.* 150, 1182) oder mit verd. Natriumcarbonat-Lösung (BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* 35, 312). — Blättchen. F: 104° (T.), 100° (B., H., B.). Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in verd. Alkohol: B., H., B. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid β-[4-Methoxy-phenyl]-propylenglykol (T.).

4-Methoxy-ω-acetoxy-acetophenon, Acetat des 4-Methoxy-benzoylcarbinols $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumacetat auf ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon (TIFFENEAU, *C. r.* 150, 1182) oder auf ω-Brom-4-methoxy-acetophenon (BÖESEKEN, HANSEN, BERTRAM, *R.* 35, 312). — F: 59° (T.).

6. ***2.3-Dioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 2.3-Dioxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

3-Methoxy-2-acetoxy-phenylacetaldehyd (?) $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$(?). *B.* Bei der Ozonspaltung von 3-Methoxy-2-acetoxy-1-allyl-benzol (MAJIMA, TAHARA, *B.* **48**, 1610). — Nicht isoliert. Gibt ein bei 179,5° schmelzendes Semicarbazon.

7. ***3.4-Dioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 3.4-Dioxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CHO$.

4-Oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd, Homovanillin $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Eugenol in Essigester 1%iges Ozon einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt in äther. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 39; HAR., *B.* **48**, 868). — Vanilleähnlich riechende Prismen oder Blätter (aus CCl_4). F: 50—50,5°. $Kp_{0,4}$: ca. 116—118° (nicht unzersetzt). Leicht löslich außer in Petroläther und Wasser. — Wird durch Säuren oder Alkalien rasch verharzt. FEHLINGsche Lösung wird in der Wärme schwach reduziert. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 154,5° (HAR., *B.* **48**, 869).

3.4-Dimethoxy-phenylacetaldehyd, Homoveratrumaldehyd $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem bei der Behandlung von Eugenolmethyläther mit Ozon entstehenden Ozonid durch Zersetzung mit Wasserdampf (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* **43**, 196) oder durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 41; HAR., ADAM, *B.* **49**, 1030). — Hellgelbe Flüssigkeit von schwachem vanillinähnlichem Geruch. $Kp_{0,35}$: 121°; D_{20}^{20}: 1,155; n_{α}^{20}: 1,5391; n_{D}^{20}: 1,5426; n_{β}^{20}: 1,5576; schwer löslich in Wasser (HAR., A.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen (HAR., HAA.; HAR., A.). Gibt mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung (M., J.; HAR., A.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 159° (HAR., A., *B.* **49**, 1031).

3-Methoxy-4-acetoxy-phenylacetaldehyd (?) $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$(?). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Eisessig auf das Ozonid des Eugenolacetats (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 40). — Gibt ein bei 179° schmelzendes p-Nitro-phenylhydrazon.

4-Oxy-3-methoxy-phenylacetaldoxim, Oxim des Homovanillins $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Homovanillin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Methanol (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 40). — Blätter oder Nadeln (aus Essigester). F: 115°.

3.4-Dimethoxy-phenylacetaldoxim, Oxim des Homoveratrumaldehyds $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Soda auf die $NaHSO_3$-Verbindung des Homoveratrumaldehyds (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* **43**, 196). Durch Reduktion von ω-Nitro-3.4-dimethoxy-styrol mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (ROSENMUND, MANNICH, JACOBSOHN, D.R.P. 247906; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **11**, 1014). — Prismen (aus Alkohol). F: 90—91° (M., J.), 91° (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1031 Anm. 2). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig β-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-äthylamin (M., J.; R., M., J.).

4-Oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazon, Semicarbazon des Homovanillins $C_{10}H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Methanol). F: 173° (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 39).

3.4-Dimethoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazon, Semicarbazon des Homoveratrumaldehyds $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 163° (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1031).

8. ***2.1¹-Dioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, o-Oxy-mandelsäurealdehyd*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHO$ *(S. 275)*.

S. 275, Z. 25—26 v. o. statt „2.3-Dichlor-cumaron" lies „2.3-Dichlor-cumaran".

9. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 3.4-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd, 3.4-Dioxy-o-toluylaldehyd, 2-Methyl-protocatechualdehyd*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus dem Carbonat des 3.4-Dioxy-2-methyl-benzaldehyds (Syst. No. 2763) durch Kochen mit Wasser (PERKIN, *Soc.* **109**, 913). — Schwach gelblichgraue Nadeln (aus Wasser). Enthält anscheinend Krystallwasser. F: ca. 168°. Leicht löslich in Methanol und in heißem Wasser, löslich in Äther, schwer in siedendem Benzol. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzaldehyd, 3-Oxy-4-methoxy-o-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3.4-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd und Dimethylsulfat in siedender Natriummethylat-Lösung (PERKIN, *Soc.* **109**, 914). — Tafeln (aus Wasser). F: 133—135°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Methanol. — Gibt in methylalkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

3.4 - Dimethoxy - 2 - methyl - benzaldehyd, 3.4 - Dimethoxy - o - toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 3.4-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd bei wiederholter Behandlung mit Dimethylsulfat in siedender Natriummethylat-Lösung (PERKIN, *Soc.* 109, 915). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Berberiden (Syst. No. 2723) mit $KMnO_4$ in Aceton (P., *Soc.* 113, 763). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52—53°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther.

3.4-Dioxy-2-methyl-benzaldoxim $C_8H_9O_3N = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln. Zersetzt sich bei 180—185° (PERKIN, *Soc.* 109, 914).

3.4-Dimethoxy-2-methyl-benzaldoxim $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Methanol). F: 98—99° (PERKIN, *Soc.* 109, 916). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther, etwas löslich in siedendem Wasser.

3.4 - Dioxy - 2 - methyl - benzaldehyd - semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismatische Nadeln. Färbt sich bei ca. 210° dunkel, zersetzt sich bei ca. 230° (PERKIN, *Soc.* 109, 914).

3.4 - Dimethoxy - 2 - methyl - benzaldehyd - semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 220° (PERKIN, *Soc.* 109, 916). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

10. ***4.6-Dioxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd, 4.6-Dioxy-o-toluylaldehyd, Orcylaldehyd*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$.

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-4-methoxy-o-toluylaldehyd, Everninaldehyd $C_9H_{10}O_3 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von Orcylaldehyd *(Hptw., S. 276)* und Dimethylsulfat in Aceton (HOESCH, *B.* 46, 889). — Angenehm riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 170—180° 7-Methoxy-5-methyl-cumarin. Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung.

6(oder 4) - Oxy - 4(oder 6) - [carbomethoxy - oxy] - 2 - methyl - benzaldehyd, 6(oder 4)-Oxy-4(oder 6)-[carbomethoxy-oxy]-o-toluylaldehyd, Monocarbomethoxyorcylaldehyd $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Orcylaldehyd und 1,1 Mol Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (HOESCH, *B.* 46, 887). — Prismen (aus Ligroin). F: 79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Ligroin.

4-Methoxy-6-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzaldehyd, 4-Methoxy-6-[carbomethoxy-oxy]-o-toluylaldehyd, Carbomethoxy-everninaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Everninaldehyd und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (HOESCH, *B.* 46, 890). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77°. Färbt sich am Licht rötlich und wird im Dunkeln wieder farblos. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Magnesiumsulfat in Aceton 4-Methoxy-6-[carbomethoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure.

4.6 - Bis - [carbomethoxy - oxy] - 2 - methyl - benzaldehyd, 4.6 - Bis - [carbomethoxy-oxy]-o-toluylaldehyd, Dicarbomethoxyorcylaldehyd $C_{12}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Orcylaldehyd und 3 Mol Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (HOESCH, *B.* 46, 887). — Prismen (aus Ligroin), Nadeln (aus verd. Aceton). F: 84° bis 85°. Wird am Licht gelb, im Dunkeln wieder farblos. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Ligroin, löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Aceton 4.6-Bis-[carbomethoxy-oxy]-2-methylbenzoesäure.

4.6-Bis-[carbäthoxy-oxy]-2-methyl-benzaldehyd, 4.6 - Bis - [carbäthoxy - oxy] - o-toluylaldehyd, Dicarbäthoxyorcylaldehyd $C_{14}H_{16}O_7 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Orcylaldehyd und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (HOESCH, *B.* 46, 888). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Aceton 4.6-Bis-[carbäthoxy-oxy]-2-methyl-benzoesäure.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, 4-Propionyl-resorcin, 2.4-Dioxypropiophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 279)*. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.4-Dioxy-1-propyl-benzol (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1020; SONN, *B.* 54, 773).

α-Chlor-2-oxy-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Resorcindimethyläther mit α-Brom-propionylbromid und

Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* 50, 1172). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 84—85°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol 3-Oxy-6-methoxy-2-methylcumaron (Syst. No. 2402).

2. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, 2-Propionyl-hydrochinon, 2.5-Dioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 280)*. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.5-Dioxy-1-propyl-benzol (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1021).

2-Oxy-5-methoxy-propiophenon, 2-Propionyl-hydrochinon-4-methyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von α-Chlor-2-oxy-5-methoxy-propiophenon mit Zinkstaub und Eisessig (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* 50, 1175). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—49°. Kp_{19}: 158—160°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.5-Dimethoxy-propiophenon, 2-Propionyl-hydrochinondimethyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in siedendem Petroläther (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1021). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 167—168°. — Färbt sich an der Luft dunkel. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol.

α-Chlor-2-oxy-5-methoxy-propiophenon $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, α-Brom-propionylbromid und $AlCl_3$ in siedendem Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* 50, 1174). — Tiefgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 47—49°. Kp_{13}: 181—183°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2-Oxy-5-methoxy-propiophenon. Gibt bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung α-Oxy-2.5-dimethoxy-propiophenon und 3.5-Dimethoxy-2-methyl-cumaron. Durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Semicarbazid erhält man eine Verbindung $C_{12}H_{16}O_4N_6$ (Nadeln aus Wasser; F: 207—208°; sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln).

3. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, 4-Propionyl-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3.4-Dimethoxy-propiophenon, 4-Propionyl-veratrol $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ *(S. 280)*. *B.* Aus Veratrol und Propionylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 oder Petroläther (MARTEGIANI, *G.* 42 II, 347; JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1022). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 58—59° (M.), 60° (J., H.). Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und warmem Petroläther (M.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-1-propyl-benzol (J., H.). Liefert mit Amylnitrit und konz. Salzsäure in Amylalkohol 3.4-Dimethoxy-α-oximino-propiophenon (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (M.). — Gibt ein sehr zersetzliches, bei 108—110° schmelzendes Phenylhydrazon (M.).

Oxim $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Prismatische Nadeln (aus Ligroin). F: 63—65° (MARTEGIANI, *G.* 42 II, 348). Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—192° (MARTEGIANI, *G.* 42 II, 348). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther.

4. ***3.4-Dioxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-benzyl]-keton, 3.4-Dioxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton, 3.4-Dimethoxy-phenylaceton $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 281)*. *B.* Durch Erhitzen von α-Methyl-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylenoxyd mit etwas Salzsäure (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* 43, 193). — Kp_{20}: 198°.

Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-ketoxim $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ *(S. 281)*. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig β-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* 43, 193; ROSENMUND, MANNICH, JACOBSOHN, D. R. P. 247906; *C.* 1912 II, 213; *Frdl.* 11, 1014).

5. ***3.5-Dioxy-2¹-oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 4.6-Dioxy-2-methyl-acetophenon, Isoorcacetophenon*** (von HOESCH, *B.* 48, 1128, als Orcacetophenon bezeichnet) $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Orcin und Acetonitril in Äther, führt das entstandene Ketimidhydrochlorid in das Sulfat über und kocht dieses mit Wasser (HOESCH, *B.* 48, 1127). — Nadeln (aus Wasser). F: 159°. Leicht löslich in Äther, Essigester, Alkohol und Aceton,

schwerer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroin und kaltem Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung.

4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-acetophenon beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte ätherische Lösung von Orcinmonomethyläther und Acetonitril und Kochen des entstandenen Ketimidhydrochlorids mit Wasser (HOESCH, *B.* **48**, 1128). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 150°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Gibt mit Ferrichlorid keine Färbung.

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 283)*. *B.* Aus 4.6-Dioxy-2-methyl-acetophenon und 1 Mol Dimethylsulfat (HOESCH, *B.* **48**, 1127). Neben 4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-acetophenon beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte äther. Lösung von Orcinmonomethyläther und Acetonitril und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (H., *B.* **48**, 1128). — F: 79°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung.

6. ***4.5-Dioxy-2¹-oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 4.5-Dioxy-2-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von ω-Chlor-4.5-dioxy-2-methyl-acetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4020; STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1051). — Nadeln (aus Benzol oder Xylol), Schuppen (aus Alkohol). F: 168—169° (v. K.), 164° (ST., W.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber, in Kalilauge mit gelber Farbe; gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung (v. K.).

4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-toluol und Acetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 1127). Durch Reduktion von ω-Chlor-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1051). — Nadeln (aus Methanol oder Ligroin). F: 68° (H., W.; ST., W.). Kp_{70}: 204° (H., W.). — Wird in sodaalkalischer Lösung durch 6 Tle. $KMnO_4$ zu 4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure, durch 7,5 Tle. $KMnO_4$ zu 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure oxydiert (H., W.). Geht bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig oder von siedender verdünnter Salpetersäure in 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol über (H., W.). — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 170° (H., W.).

Semicarbazon des 4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenons $C_{12}H_{17}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zersetzt sich bei 186° (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 1128).

ω-Chlor-4.5-dioxy-2-methyl-acetophenon $C_9H_9O_3Cl = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-4-chloracetoxy-toluol mit $AlCl_3$ auf 100° (v. KRANNICHFELD, *B.* **46**, 4020). Aus 3.4-Dimethoxy-toluol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in Nitrobenzol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1050). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol). F: 130° (v. K.), 128° (ST., W.). Kp_{14}: 187° (ST., W.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (ST., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4.5-Dioxy-2-methyl-acetophenon (v. K.; ST., W.). — Reizt stark zum Niesen (v. K.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine citronengelbe (v. K.), mit Kalilauge eine orangefarbene Lösung (v. K.; ST., W.). Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung (v. K.).

ω-Chlor-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{13}O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-4.5-dioxy-2-methyl-acetophenon und Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol bei 130° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1050). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 89°. Kp_{13}: 182°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon.

7. ***3.5-Dioxy-4¹-oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, 2.6-Dioxy-4-methyl-acetophenon, Orcacetophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 284)*. Bezeichnung als p-Orcacetophenon: HOESCH, *B.* **48**, 1128.

8. ***2.4-Dioxy-x-methyl-acetophenon, x-Methyl-resacetophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

x-Methyl-resacetophenon-4-methyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 284)*. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 3 Mol Methyljodid und 3 Mol KOH auf Resacetophenon in siedendem Methanol (CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* **113**, 869). — F: 83—84°.

9. ***3.5-Dioxy-2¹-oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2\cdot CHO$.

6-Oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd, Rhizoninaldehyd $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H(CH_3)_2\cdot CHO$ [1]. *B.* Durch Einw. von Blausäure und Chlorwasserstoff auf den Monomethyläther des 2.6-Dioxy-1.4-dimethyl-benzols in Gegenwart von $AlCl_3$ in Benzol und Kochen des entstandenen Imidhydrochlorids mit Wasser (SONN, *B.* **49**, 2591). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol und heißem Petroläther, schwer in heißem Wasser. — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_3$.

1. ***3.4-Dioxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton, 3.4-Dioxy-benzylaceton*** $C_{10}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

4-Oxy-3-methoxy-benzylaceton, Zingeron $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* u. *B.* Findet sich im Ingwer (Zingiber officinale) (NOMURA, *Soc.* **111**, 770). Entsteht aus einer im alkoh. Extrakt des Ingwers enthaltenen Substanz („Gingerol") bei der Destillation mit Wasserdampf oder beim Erhitzen mit Barytwasser (LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 784, 785). Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzalaceton und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther (N., *Soc.* **111**, 776). Man reduziert α-Vanillal-acetessigsäureäthylester mit Natriumamalgam und 10%iger Natronlauge, erwärmt das Reaktionsprodukt mit konz. Natronlauge und erhitzt die erhaltene Säure im Vakuum (L., WYKES, *Soc.* **111**, 793). — Krystalle (aus Äther oder Petroläther) von an Salicylaldehyd erinnerndem Geruch und sehr scharfem, beißendem Geschmack. F: 40—41° (N., *Soc.* **111**, 771), 36—37° (L., W., *Soc.* **111**, 794). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, sehr wenig in Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen (L., P., R.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (L., P., R.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen (N.). Gibt mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung eine grüne (N.; L., P., R.), mit MILLONS Reagens eine rote Färbung (N.); beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure wird die Lösung zunächst gelb, dann braun, zuletzt tief purpurfarben; auf Zusatz von Alkali geht die Farbe über Blau in ein schwaches Grün über (L., P., R.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei ca. 143° (L., P., R.).

3.4-Dimethoxy-benzylaceton, Zingeron-methyläther $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-benzalaceton mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Essigester (KAUFMANN, RADOSEVIĆ, *B.* **49**, 679) oder mit Natriumamalgam und Alkohol (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 795). Aus Zingeron und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (NOMURA, *Soc.* **111**, 772; L., PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 786). Aus einer im alkoh. Extrakt des Ingwers enthaltenen Substanz („Gingerol") durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und Kochen des Methylierungsprodukts mit Barytwasser (L., P., R., *Soc.* **111**, 784). — Schwach blütenartig riechende Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 55° (K., RA.), 55—56° (N.; L., W.), 55,5—56,2° (L., P., R.). Kp_{14}: 181° (K., RA.); Kp_{16}: 186° (N.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser und in Alkalien (L., P., R.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung 3.4-Dimethoxy-benzoesäure, mit Natriumhypobromit-Lösung β-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure und Bromoform (N., *Soc.* **111**, 774; L., P., R., *Soc.* **111**, 786).

3-Methoxy-4-äthoxy-benzylaceton, Zingeron-äthyläther $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Zingerons und Äthyljodid in siedendem Alkohol (NOMURA, *Soc.* **111**, 773). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 66°. Löslich in Alkohol, Methanol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzylaceton, Zingeron-acetat $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Zingeron mit Acetanhydrid und Natriumacetat (NOMURA, *Soc.* **111**, 772). — Krystalle. F: 40—42°. Kp_{14}: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

3-Methoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-benzylaceton, Äthylkohlensäureester des Zingerons $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Zingeron und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 785; L., WYKES, *Soc.* **111**, 794). — Tafeln (aus Äther oder Petroläther). F: 47,5° (L., W.).

3.4-Dimethoxy-benzylaceton-oxim, Oxim des Zingeron-methyläthers $C_{12}H_{17}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzylaceton, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (KAUFMANN, RADOSEVIĆ, *B.* **49**,

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] PFAU, *Helv.* **11**, 864; ROBERTSON, *Soc.* **1930**, 318.

680; NOMURA, *Soc.* **111**, 773; LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 786). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther, Petroläther oder verd. Methanol). F: 93—94° (K., R.), 93—93,5° (N.), 91—92° (L., P., R.). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Toluol 6.7-Dimethoxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin (K., R., *B.* **49**, 683).

Semicarbazon des Zingerons $C_{12}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: ca. 133° (LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 785).

2. ***4.3²-Dioxy-3¹-oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, 4-Oxy-1-methyl-3-[α-oxy-propionyl]-benzol, 2-[α-Oxy-propionyl]-p-kresol, 6.α-Dioxy-3-methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

2-[α-Oxy-propionyl]-p-kresol-methyläther, α-Oxy-6-methoxy-3-methyl-propiophenon $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Methoxy-2.5-dimethyl-cumaron beim Schütteln von α-Chlor-6-oxy-3-methyl-propiophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1162). Durch Verseifung von 6-Methoxy-α-acet-oxy-3-methyl-propiophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. AU., M., *B.* **50**, 1163). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 154—156°. $D_4^{19,2}$: 1,0994. $n_\alpha^{19,2}$: 1,5216; $n_D^{19,2}$: 1,526; $n_\beta^{19,2}$: 1,5396.

2-[α-Acetoxy-propionyl]-p-kresol-methyläther, 6-Methoxy-α-acetoxy-3-methyl-propiophenon $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-6-methoxy-3-methyl-propiophenon und Kaliumacetat in siedendem Alkohol (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1163). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(2)-dion-(3.6), 3-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3-Oxy-thymochinon*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C{<}{CO \text{---} CH \atop C(OH) \cdot CO}{>}C \cdot CH(CH_3)_2$ (*S. 284*). *B.* Aus 2.4-Bis-benzolazo-thymol durch Reduktion mit Phenylhydrazin und Oxydation des entstandenen 2.4-Diamino-thymols mit Ferrichlorid (PUXEDDU, *G.* **46** I, 216). — Rote Krystalle. F: 165°.

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 6-Oxy-thymochinon*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C{<}{CO \cdot C(OH) \atop CH \text{---} CO}{>}C \cdot CH(CH_3)_2$ (*S. 285*). *B.* Durch Reduktion von 4.6-Bis-benzolazo-carvacrol mit Phenylhydrazin und Oxydation des entstandenen 4.6-Diamino-carvacrols mit Ferrichlorid (PUXEDDU, *G.* **46** I, 219). — F: 180°.

6. **4-Oxy-1-methyl-3-[α-oxy-isobutyryl]-benzol, 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresol, 6.α-Dioxy-3-methyl-isobutyrophenon** $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus α-Brom-6-oxy-3-methyl-isobutyrophenon durch Einw. von verd. Natronlauge oder von Natriumcarbonat oder Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (v. AUWERS, *B.* **47**, 2342, 2345). — Gelbliche Krystalle. F: 55—56°. Kp_{18}: 161—162°. D_4^{64}: 1,0943. n_α^{64}: 1,5282; n_D^{64}: 1,535; n_β^{64}: 1,5534; n_γ^{64}: 1,5703. Löslich in Natronlauge, Natriumcarbonat-Lösung und konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung Aceton und 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure. Einw. von wasserabspaltenden Mitteln: v. AU., *B.* **47**, 2345. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung eine blauviolette Färbung.

4-Methoxy-1-methyl-3-[α-oxy-isobutyryl]-benzol, 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresol-methyläther $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresol durch Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur oder von Methyljodid und Natriummethylat-Lösung bei 100° im Rohr (v. AUWERS, *B.* **47**, 2343, 2344). — Prismen (aus Petroläther). F: 51—51,5°. Kp_{24}: 160—164°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4-Acetoxy-1-methyl-3-[α-acetoxy-isobutyryl]-benzol, 2-[α-Acetoxy-isobutyryl]-p-kresol-acetat $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. AUWERS, *B.* **47**, 2343). — Plättchen und Nadeln (aus Petroläther). F: 57°. Kp_{18}: 182° bis 187°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Semicarbazon des 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresols $C_{12}H_{17}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 227—228° (Zers.) (v. AUWERS, *B.* **47**, 2344). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Semicarbazon des 2-[α-Oxy-isobutyryl]-p-kresol-methyläthers $C_{13}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 188—189° (v. AUWERS, *B.* **47**, 2344). Ziemlich schwer löslich.

7. **δ.ε-Dioxy-α-oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-pentan, ω.ω-Dimethyl-ω-[β.γ-dioxy-propyl]-acetophenon** $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon und der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in kalter alkalischer Lösung (MEYERINGH, HALLER, *C. r.* **158**, 1957). Beim Erhitzen von [β-Benzoyl-isobutyl]-äthylenoxyd (Syst. No. 2463) mit Wasser auf 100° (RAMART-LUCAS, HALLER, *C. r.* **158**, 1304). Bei der Einw. der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in Eisessig auf [β-Benzoyl-isobutyl]-äthylenoxyd oder dessen Dimeres (H., R.-L., *C. r.* **159**, 143). — Nadeln. F: 100° (M., H.; H., R.-L.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in siedendem Ligroin (M., H.). — Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin ein Monobenzoat (Syst. No. 905); bei der Einw. von Benzoylchlorid oder von Phenylisocyanat entsteht das dimere [β-Benzoyl-isobutyl]-äthylenoxyd (M., H.).

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{32}O_3$.

1. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-tetradecyl-benzol, Tridecyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.5-dioxy-phenyl]-tetradecan, Myristyl-hydrochinon*** $C_{20}H_{32}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$.

Tridecyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.5-dimethoxy-phenyl]-tetradecan, Myristyl-hydrochinondimethyläther $C_{22}H_{36}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther und Myristinsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Petroläther (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **36**, 1267). — Tafeln (aus Alkohol). F: 51—52°. Unlöslich in wäßr. Alkali; löslich in kalter alkoholischer Natronlauge. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure den Dimethyläther des Tetradecylhydrochinons.

2. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-tetradecyl-benzol, Tridecyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-tetradecan, 4-Myristyl-brenzcatechin*** $C_{20}H_{32}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Brenzcatechin und Myristinsäure mit Zinntetrachlorid auf dem Wasserbad (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **48**, 1601). — F: 103°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dioxy-1-tetradecyl-benzol.

Tridecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetradecan, 4-Myristyl-veratrol $C_{22}H_{36}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Aus Myristinsäurechlorid, Veratrol und $AlCl_3$ (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4090), zweckmäßig in Petroläther-Lösung (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **36**, 1264). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75° (M., N.), 73—75° (J., K.). Sehr leicht löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Alkohol und Petroläther (M., N.). — Wird bei langem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,12) zu Veratrumsäure oxydiert (M., N.). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzol (M., N.; J., K.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (J., K.).

Tridecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-ketoxim $C_{22}H_{37}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Aus Tridecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-keton, Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat in siedendem Alkohol (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4091). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54—55°. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser in Äther α-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetradecan.

3. ***3.4-Dioxy-1³-oxo-1-tetradecyl-benzol, Undecyl-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-tetradecan*** $C_{20}H_{32}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$.

Undecyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetradecan $C_{22}H_{36}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Undecyl-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **48**, 1602). — F: 54—56°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzol.

9. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{34}O_3$.

1. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-pentadecyl-benzol, Tetradecyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-pentadecan*** $C_{21}H_{34}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenzcatechin und n-Pentadecylsäure bei Gegenwart von Zinntetrachlorid auf dem Wasserbad (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **48**, 1599). — Krystalle (aus Xylol). F: 100°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dioxy-1-pentadecyl-benzol. Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine blaugrüne, mit Alkali eine rote Färbung.

Tetradecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pentadecan $C_{23}H_{38}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Pentadecylsäurechlorid und Veratrol in Gegenwart von $AlCl_3$ (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4093). — F: 64° bis 65°. $Kp_{0,3}$: ca. 220°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol.

2. ***2.3-Dioxy-1³-oxo-1-pentadecyl-benzol, Dodecyl-[2.3-dioxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2.3-dioxy-phenyl]-pentadecan*** $C_{21}H_{34}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$.

Dodecyl-[2.3-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2.3-dimethoxy-phenyl]-pentadecan $C_{23}H_{38}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Man setzt β-[2.3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäurechlorid bei 60° mit der Natriumverbindung des Dodecins-(1) um und reduziert das Reaktionsprodukt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (MAJIMA, TAHARA, *B.* **48**, 1608). — Nadeln (aus Methanol). F: 47—49°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.3-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol.

3. ***3.4-Dioxy-1³-oxo-1-pentadecyl-benzol, Dodecyl-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-pentadecan*** $C_{21}H_{34}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$.

Dodecyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pentadecan $C_{23}H_{38}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Dodecyl-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **48**, 1600). — F: 62—62,5°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol.

10. 3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-hexadecyl-benzol, Pentadecyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-hexadecan, 4-Palmityl-brenzcatechin $C_{22}H_{36}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$.

Pentadecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hexadecan, 4-Palmityl-veratrol $C_{24}H_{40}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäurechlorid, Veratrol und $AlCl_3$ (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4093; JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **36**, 1264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80° (M., N.), 78—79° (J., K.). $Kp_{0,5}$: ca. 230° (M., N.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-1-hexadecyl-benzol (M., N.; J., K.).

11. 2.3-Dioxy-1³-oxo-1-nonadecyl-benzol, Hexadecyl-[2.3-dioxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2.3-dioxy-phenyl]-nonadecan $C_{25}H_{42}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$.

Hexadecyl-[2.3-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2.3-dimethoxy-phenyl]-nonadecan $C_{27}H_{46}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Man setzt die Natriumverbindung des Hexadecins-(1) mit β-[2.3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäurechlorid um und reduziert das Reaktionsprodukt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (MAJIMA, TAHARA, *B.* **48**, 1610). — F: 57°.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_3$.

1. ***4.5-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-2-vinyl-benzol, 4.5-Dioxy-2-vinyl-benzaldehyd*** $C_9H_8O_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CHO$.

4.5-Dimethoxy-2-vinyl-benzaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dimethoxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-benzaldehyd-jodmethylat mit Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **109**, 903). — Reinigung über das Semicarbazon. — Blättchen (aus Petroläther). F: 54—55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Die Lösung in konz. Salzsäure ist rosa. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird an der Luft indigoblau.

Oxim $C_{11}H_{13}O_3N = CH_2:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. Prismen (aus 70%igem Methanol). F: 126° (PERKIN, *Soc.* **109**, 905). Sehr leicht löslich in Methanol.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: ca. 226° (Zers.) (PERKIN, *Soc.* **109**, 904). Schwer löslich in Methanol.

2. ***4.5-Dioxy-1-oxo-hydrinden, 4.5-Dioxy-hydrindon-(1)*** $C_9H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>CH_2$.

4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1) $C_{11}H_{12}O_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäure mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2388). — Schwach gelbliche Tafeln (aus Äther). F: 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure in Methanol bei 50° 4.5-Dimethoxy-1-oxo-2-oximino-hydrinden.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***Methyl-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-butylen, 3.4-Dioxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Aceton in Gegenwart von Natronlauge (PEARSON, *C.* **1919 III**, 936). — Hellbraune Würfel (aus heißem Wasser). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzin und Petroläther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

4-Oxy-3-methoxy-benzalaceton, Vanillalaceton $C_{11}H_{12}O_3$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 291)*. Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz 4-Oxy-3-methoxy-benzylaceton (NOMURA, *Soc.* **111**, 775).

3.4-Dimethoxy-benzalaceton, Veratralaceton $C_{12}H_{14}O_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Die im *Hptw. (S. 291)* aufgeführte Verbindung vom Schmelzpunkt 168° war kein Veratralaceton (KAUFMANN, RADOSEVIĆ, *B.* **49**, 678), sondern 1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-3-[3.4-dimethoxy-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5) (DICKINSON, HEILBRON, IRVING, *Soc.* **1927**, 1889). — *B.* Aus Veratrumaldehyd und Aceton in sehr verd. Natronlauge (KAUFMANN, RADOSEVIĆ, *B.* **49**, 678). — Spieße (aus verd. Alkohol oder Ligroin), Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 85—86° (RYAN, PLUNKETT, *Pr. Roy. Irish Acad.* **32** B [1916], 202; D., H., I.); 91—92° (K., R.). Schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich (K., R.). — Gibt beim Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung 3.4-Dimethoxyzimtsäure (LAPWORTH, WYKES, *Soc.* **111**, 795). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol (L., W.) oder mit Wasserstoff und kolloidem Palladium in Essigester (K. R.) 3.4-Dimethoxy-benzylaceton. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure eine tiefrote Färbung (L., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotbrauner Farbe (K., R.).

2. ***2-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2-oxy-phenyl]-butan, 2-Oxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2-Äthoxy-benzoylaceton $C_{12}H_{14}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 292)*. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 2-Methyl-chromon (PIETERMANN, TAMBOR, *B.* **45**, 1241).

3. ***1⁴-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, δ-Oxy-α.γ-dioxo-α-phenyl-butan, α'-Oxy-α-benzoyl-aceton*** $C_{10}H_{10}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

α'-Phenoxy-α-benzoyl-aceton $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäureester und Acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 171). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 79—80°. — Beim Kochen der Lösungen in verd. Alkali tritt Spaltung in Phenoxyessigsäure und Acetophenon ein. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Liefert ein grünliches Kupfersalz.

4. ***4.5-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-3-allyl-benzol, 4.5-Dioxy-3-allyl-benzaldehyd, 5-Allyl-protocatechualdehyd*** $C_{10}H_{10}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CHO$.

4-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd, 5-Allyl-vanillin $C_{11}H_{12}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man kocht Vanillin mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Alkohol und erhitzt den entstandenen 3-Methoxy-4-allyloxy-benzaldehyd auf 210° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 116). Neben 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd und 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol beim Erhitzen von 3-Methoxy-2-allyloxy-benzaldehyd bis auf 210° (CL., EI., *A.* **401**, 112, 114 Anm. 1). — Fast geruchlose Prismen (aus Essigsäure). F: 85—86°. Kp_9: 173°; Kp_{12}: 178°. Löslich in Alkalien und Sodalösung. — Gibt eine dunkelblaue Färbung mit Eisenchlorid.

5. ***5.6-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-3-allyl-benzol, 5.6-Dioxy-3-allyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CHO$.

6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd $C_{11}H_{12}O_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Neben 4-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd und 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol

beim Erhitzen von 3-Methoxy-2-allyloxy-benzaldehyd bis auf 210° (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 112, 114 Anm.). — Fast geruchlose, blaßgelbe Tafeln oder Prismen (aus Methanol). F: 48—49°. Kp_{10}: 157—167°. Löslich in Alkalien und Sodalösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. — Liefert ein gelbbräunliches Kupfersalz.

Imid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CH:NH$. *B.* Durch Behandeln von 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzaldehyd in Alkohol mit konz. Ammoniak (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 115). — Gelbe Nädelchen. F: ca. 114°.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 195° (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 115).

6. ***4-Oxy-3¹.3²-dioxo-1-methyl-3-propyl-benzol, α.β-Dioxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Diese Konstitution ist vielleicht für die in Syst. No. 2510 als 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) (s. nebenstehende Formel) abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

$CH_3\cdot$ [Benzolring] —CO, —O—C(OH)·CH_3

α.β-**Dioxo-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-diketon** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Oxo-β-oximino-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan mit 15%iger Schwefelsäure (v. AUWERS, *B.* 47, 3320). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60—61°. $D_4^{16,0}$: 1,1193 (unterkühlt) (v. AU., *B.* 51, 1122). $n_\alpha^{16,0}$: 1,5319; $n_D^{16,0}$: 1,538; $n_\beta^{16,0}$: 1,5555 (unterkühlt) (v. AU., *B.* 51, 1122). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (v. AU., *B.* 47, 3320). Ist mit Wasserdampf flüchtig (v. AU., *B.* 47, 3320). — Wird durch Alkalien verharzt (v. AU., *B.* 47, 3320). Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) (v. AU., *B.* 47, 3325). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (v. AU., *B.* 47, 3320). Liefert ein bei 212—213° schmelzendes Mono-p-nitro-phenylhydrazon und ein oberhalb 280° schmelzendes Bis-p-nitro-phenylhydrazon (v. AU., *B.* 47, 3322).

α.β-**Dioxo-α-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-diketon** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Oxo-β-oximino-α-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-propan mit 15%iger Schwefelsäure (v. AUWERS, *B.* 51, 1123). — Prismen (aus Methanol oder Ligroin). F: 63—64°. $D_4^{65,0}$: 1,0524. $n_\alpha^{65,0}$: 1,5073; $n_D^{63,0}$: 1,513; $n_\beta^{65,0}$: 1,5289.

α-**Oxo-β-oximino-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-ketoxim** $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch kurze Einw. von Alkali auf α-Oxo-β-oximino-α-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propan (v. AUWERS, *B.* 47, 3324). — Prismen (aus Petroläther oder verd. Methanol). F: 90,5—91,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3).

α-**Oxo-β-oximino-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-methoxy-3-methyl-benzoyl]-ketoxim** $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 6-Methoxy-3-methyl-propiophenon mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure (v. AUWERS, *B.* 47, 3319). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin oder Methanol). F: 101° bis 102° (v. AU., *B.* 47, 3297, 3321; Priv.-Mitt.). Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100° 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure α.β-Dioxo-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan.

α-**Oxo-β-oximino-α-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-äthoxy-3-methyl-benzoyl]-ketoxim** $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 6-Äthoxy-3-methyl-propiophenon mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure (v. AUWERS, *B.* 51, 1123). — Nädelchen (aus verd. Methanol). F: 105—106°. — Geht beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure in α.β-Dioxo-α-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-propan über.

α.β-**Dioximino-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan** $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dioxo-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan oder α-Oxo-β-oximino-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (v. AUWERS, *B.* 47, 3321). — Nadeln (aus Benzol). F: 201—202°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien ohne Färbung.

Disemicarbazon des *α.β* **- Dioxo - *α* - [6 - oxy - 3 - methyl - phenyl] - propans (?)** $C_{12}H_{16}O_3N_6$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* 50, 1597. — *B.* Durch Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat auf 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) in verd. Alkohol bei ca. 50° (v. AU., *B.* 47, 3314; 50, 1610). Durch langdauernde Einw. von Semicarbazid bei 40—50° auf 2.5-Dimethyl-cumaranon-(3) oder dessen Semicarbazon (v. AU., *B.* 47, 3308, 3309). — Wasserhaltige (?) Krystalle (aus Methanol, Alkohol, Benzol oder Aceton). Schmilzt zwischen 207° und 228° (v. AU., *B.* 50, 1610). Löslich in Eisessig, in den meisten anderen Lösungsmitteln schwer löslich. Löst sich fast ohne Färbung in Alkalien und Alkalicarbonaten (v. AU., *B.* 47, 3310). — Gibt mit verd. Schwefelsäure, konz. Oxalsäure-Lösung oder besser konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) (v. AU., *B.* 47, 3311). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Disemicarbazon des *α.β* **- Dioxo - *α* - [6 - methoxy - 3 - methyl - phenyl] - propans** $C_{13}H_{18}O_3N_6$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln der vorangehenden Verbindung mit überschüssigem Dimethylsulfat und Alkali (v. AU., *B.* 47, 3321). Aus *α.β*-Dioxo-*α*-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan und Semicarbazid, neben anderen Produkten (v. AU.). — Krystalle (aus Wasser). F: 239°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 30—40° *α.β*-Dioxo-*α*-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-amylen, Äthyl-[3.4-dioxy-styryl]-keton*** $C_{11}H_{12}O_3$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyl-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-keton $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Vanillin und 5 Mol Methyläthylketon in Gegenwart von 3—4 Mol konz. Natronlauge (PEARSON, *C.* 1919 III, 936). — Krystalle (aus Methanol). F: 94°.

2. ***2-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-n-amyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2-oxy-phenyl]-pentan, 2-Oxy-ω-propionyl-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyläther, 2-Äthoxy-*ω*-propionyl-acetophenon $C_{13}H_{16}O_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von 2-Äthoxy-acetophenon und Propionsäureäthylester (PISTERMANN, TAMBOR, *B.* 45, 1242).— Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 46°. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

3. ***4-Oxy-3¹.3²-dioxo-1-methyl-3-butyl-benzol, α.β-Dioxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-butan, Äthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon*** $C_{11}H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Diese Konstitution ist vielleicht für die in Syst. No. 2510 als 2-Oxy-5-methyl-2-äthyl-cumaranon-(3) (s. nebenstehende Formel) abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

[Formel: $CH_3 \cdot$ Benzolring — CO — $C(OH) \cdot C_2H_5$ — O —]

Eine Verbindung, in der vielleicht das Disemicarbazon des Äthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketons vorliegt, ist als Umwandlungsprodukt bei 5-Methyl-2-äthyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2385) eingeordnet.

4. ***3-Oxy-2¹.2²-dioxo-1.5-dimethyl-2-propyl-benzol, Methyl-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenyl]-diketon*** $C_{11}H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Diese Konstitution ist vielleicht für die in Syst. No. 2510 als 2-Oxy-2.4.6-trimethyl-cumaranon-(3) (s. nebenstehende Formel) abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

[Formel: CH_3, $CH_3 \cdot$ Benzolring — CO — $C(OH) \cdot CH_3$ — O —]

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***4-Oxy-3¹.3²-dioxo-1-methyl-3-isoamyl-benzol, Isopropyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon*** $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Diese Konstitution ist vielleicht für die in Syst. No. 2510 als 2-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-cumaranon-(3) (s. nebenstehende Formel) abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

[Formel: $CH_3 \cdot$ Benzolring — CO — $C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ — O —]

2. *3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzol, 3.5-Dimethyl-2.6-diacetyl-phenol, 2.6-Diacetyl-symm. m-xylenol* $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch von 1 Mol symm. m-Xylenol, 4 Mol Acetylchlorid und ca. 6 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1712; vgl. v. AU., *B.* 48, 93). Beim Erwärmen von 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol mit überschüssigem Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. AU., B., *B.* 48, 1711; vgl. v. AU., *B.* 48, 92). — Nadeln (aus Benzin oder Methanol). F: 109—110° (v. AU., *B.* 48, 93). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin, sehr wenig in Petroläther (v. AU.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (v. AU.). — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid 4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-azobenzol (v. AU., B., *B.* 48, 1712). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (v. AU.).

Methyläther, 3-Methoxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzol $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H(O\cdot CH_3)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht durch Behandeln von 3.5-Dimethyl-2.6-diacetyl-phenol mit Dimethylsulfat und Alkali (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1726). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 71—72°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Dioxim des 3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzols $C_{12}H_{16}O_3N_2 = HO\cdot C_6H(CH_3)_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. Platten (aus Benzol). F: 173—174° (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1712). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, weniger in kaltem Benzol, schwer in Petroläther.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O_3$.

1. *6-Oxy-5-hexyl-2-propenyl-benzochinon-(1.4) (?), Perezon, Pipitzahoinsäure* $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_{13}\cdot C{<}{C(OH)\cdot CO \atop CO\text{——}CH}{>}C\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$ (?) *(S. 295).* Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: REMFRY, *Soc.* 103, 1079. Konstitution: FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 15; vgl. R., *Soc.* 103, 1087. — *Darst.* Durch Extraktion der Wurzel von Trixis pipitzahuac mit kaltem Alkohol (F., J., L., *A.* 395, 20) oder kaltem Benzol (BAYER & Co., D.R.P. 278090; *C.* 1914 II, 900; *Frdl.* 11, 1169). — Gelbe Spieße (aus Benzol), Blättchen (aus Wasser). F: 104—106° (BAYER & Co.), 104° (F., J., L.), 103—105° (korr.) (R., *Soc.* 103, 1079). — Lagert sich bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt, bei schnellem Destillieren oder beim Sublimieren in das optisch-aktive Pipitzol (s. u.) um (R.; vgl. a. ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 97; SANDERS, *Pr. chem. Soc.* 22 [1906], 134; BAYER & Co.). Behandelt man Perezon mit Ozon und setzt das Reaktionsprodukt mit Phenylhydrazin um, so erhält man das Phenylosazon der α.β-Dioxo-buttersäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 259) (F., J., L., *A.* 395, 23). Beim Erhitzen von Perezon mit Acetanhydrid im Rohr auf 100° erhält man die Acetylverbindung des Pipitzols (R., *Soc.* 103, 1081). Perezon liefert mit Methylmagnesiumjodid „Perezonmethylchinol" (s. u.) (R., *Soc.* 103, 1083).

Verbindung $C_{16}H_{24}O_3$, „Perezonmethylchinol". *B.* Aus Perezon und 3 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther (REMFRY, *Soc.* 103, 1083). — Farblose Nadeln (aus Xylol). F: 111—112°. Leicht löslich in verd. Alkalien; die alkal. Lösungen werden schnell braun, dann violett. — Wird durch Eisenchlorid leicht oxydiert. — Gibt mit MILLONS Reagens eine gelbe Färbung.

Verbindung $C_{17}H_{26}O_3$, „Perezonäthylchinol". *B.* Aus Perezon und 3 Mol Äthylmagnesiumjodid in Äther (REMFRY, *Soc.* 103, 1083). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 101—102°. Leicht löslich in verd. Alkalien; die alkal. Lösungen werden schnell braun und dann violett. — Wird durch Eisenchlorid zu einer bei 96—97° schmelzenden Verbindung oxydiert. — Gibt mit MILLONS Reagens eine gelbe Färbung.

Verbindung $C_{18}H_{28}O_3$, „Perezonpropylchinol". *B.* Aus Perezon und 3 Mol Propylmagnesiumjodid in Äther (REMFRY, *Soc.* 103, 1084). — Gelbes Öl. Kp_{30}: 245—250°. Leicht löslich in verd. Alkalien; die alkal. Lösungen werden schnell braun und dann violett. — Wird durch Eisenchlorid leicht oxydiert. — Gibt mit MILLONS Reagens eine gelbe Färbung.

Acetylverbindung $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 295).* Wurde von REMFRY (*Soc.* 103, 1078, 1081) als Acetylverbindung des Pipitzols (S. 631) erkannt.

2. *Pipitzol* $C_{15}H_{20}O_3$. Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: REMFRY, *Soc.* 103, 1080. — *B.* Durch Erhitzen von Perezon auf 210° (R., *Soc.* 103, 1079). Durch längeres Erhitzen von Perezon über die Schmelztemperatur, durch schnelles Destillieren oder durch Sublimation (R.; vgl. a. ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 97; SANDERS, *Pr. chem. Soc.* 22 [1906],

134; BAYER & Co., D. R. P. 278090; *C.* 1914 II, 900; *Frdl.* 11, 1169). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140—141° (korr.) (R.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, leicht in Essigester und Chloroform (R.). Löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in Sodalösung (R.). Ist etwas flüchtig mit Wasserdampf (R.) $[\alpha]_D$: +13,1° (in Chloroform; c = 4,8) (R.). — Entfärbt Brom in Chloroform nicht (R.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Anilin oder Phenylhydrazin (R.). Pipitzol gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther eine Verbindung $C_{16}H_{24}O_3$ (s. u.) (R.). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid erst violett, dann grünschwarz gefärbt (R.).

Verbindung $C_{16}H_{24}O_3$. *B.* Aus Pipitzol durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (REMFRY, *Soc.* 103, 1083). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung.

Acetylverbindung $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Die im *Hptw.* (*S. 295*) als Acetylderivat des Perezons beschriebene Verbindung ist als Acetylderivat des Pipitzols erkannt worden (REMFRY, *Soc.* 103, 1078, 1081). — Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: R. — *B.* Man kocht Pipitzol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REMFRY, *Soc.* 103, 1080). — Prismen (aus Petroläther). F: 114—115° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: + 6,2° (in Chloroform; c = 7,8). — Wird durch alkoh. Schwefelsäure zu Pipitzol verseift. Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht ein öliges Produkt (R., *Soc.* 103, 1078).

Benzoylverbindung $C_{22}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Pipitzol mit Benzoylchlorid und Alkali (REMFRY, *Soc.* 103, 1081). — Prismen (aus Petroläther). F: 154—155° (korr.).

6. Undecyl-[3.4-dioxy-styryl]-keton $C_{20}H_{30}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Undecyl-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton $C_{22}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Methyl-n-undecyl-keton in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* 46, 1601). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 67—67,5°. — Gibt bei der Hydrierung in Äther in Gegenwart von Platinschwarz Undecyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton.

7. Dodecyl-[3.4-dioxy-styryl]-keton $C_{21}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dodecyl-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton $C_{23}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Methyl-n-dodecyl-keton in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* 46, 1600). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 67—68°. — Gibt beim Hydrieren in Äther in Gegenwart von Platinschwarz Dodecyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. 2-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden, 2-Oxy-indandion-(1.3) $C_9H_6O_3 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Die blaue Lösung des Natriumsalzes erhält man bei der Reduktion von Triketohydrindenhydrat in konzentrierter wäßriger Lösung mit Natriumamalgam (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1309) oder beim Auflösen von Hydrindantin (s. u.) in Natronlauge (RU., *Soc.* 99, 1306; vgl. RETINGER, *Am. Soc.* 39, 1062). — Wurde nur in Lösung erhalten. — Beim Zusatz von Triketohydrindenhydrat zu der schwach sauren Lösung von 2-Oxy-indandion-(1.3) entsteht Hydrindantin (RU.). Oxydiert sich leicht zu Hydrindantin (RU.).

[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[2-oxy-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äther, Hydrindantin $C_{18}H_{10}O_6 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C(OH) \cdot O \cdot HC{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung von Triketohydrindenhydrat (RUHEMANN, *Soc.* 99, 797). Durch Reduktion von Triketohydrindenhydrat mit Dialursäure in Wasser (R., *Soc.* 99, 1310; HARDING, WARNEFORD, *J. biol. Chem.* 25, 332). Aus 1.3-Dioxo-2-oximino-hydrinden durch Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (R., *Soc.* 99, 1310). Aus 2-Oxy-1.3-dioxo-

hydrinden und Triketohydrindenhydrat in saurer Lösung (R., *Soc.* **99**, 1309). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Aceton). Verliert das Krystallwasser bei 100°; rötet sich bei 200° und zersetzt sich bei 236° (R., *Soc.* **99**, 797). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (R., *Soc.* **99**, 798). Löst sich in Sodalösung mit tiefroter Farbe und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert ausgefällt (R., *Soc.* **99**, 798). — Löst sich leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe unter Zerfall in (nicht isoliertes) 2-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden und 2-Carboxy-mandelsäure (R., *Soc.* **99**, 798, 1306; vgl. RETINGER, *Am. Soc.* **39**, 1062). 2-Carboxy-mandelsäure erhält man auch beim Einleiten von Sauerstoff in die Lösung des Hydrindantins in Natronlauge (R., *Soc.* **99**, 798). Hydrindantin wird durch Ammoniumcarbonat in das blaue Ammoniumsalz des 1.3-Dioxo-2-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)-amino]-hydrindens $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:N\cdot HC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 1874) übergeführt (R., *Soc.* **99**, 1491). — Gibt eine tief rotviolette Färbung mit Ammoniak (R., *Soc.* **99**, 798) und eine blaue Färbung mit Aminosäuren (HALLE, LOEWENSTEIN, PŘIBRAM, *Bio. Z.* **55**, 365).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$.

1. ***4.5 (oder 4.8) - Dioxy - 1 - oxo - 1.4 - dihydro - naphthalin*** bezw. ***4.5 (oder 4.8)-Dioxy-1-oxo-1.2-dihydro-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3$ (Formeln I—IV) ist desmotrop mit 1.4.5-Trioxy-naphthalin (Ergw. Bd. VI, S. 558).

I. [Strukturformel: CO·CH:CH·CH(OH), OH] II. [Strukturformel: OH, CO·CH:CH·CH(OH)] III. [Strukturformel: CO·CH₂·CH:C(OH), OH] IV. [Strukturformel: OH, CO·CH₂·CH:C(OH)]

Semicarbazon des β-Hydrojuglons $C_{11}H_{11}O_3N_3 = (HO)_2C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von β-Hydrojuglon (Ergw. Bd. VI, S. 558) mit Semicarbazid in Alkohol (WILLSTÄTTER, WHEELER, *B.* **47**, 2800). — Schwach gelbliche Nadeln und Prismen (aus Benzol). F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

2. ***6 - Oxy - 1.3 - dioxo - 4 - methyl - hydrinden, Carminon*** $C_{10}H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)<^{CO}_{CO}>CH_2$.

2.2.5.7-Tetrabrom-6-oxy-1.3-dioxo-4-methyl-hydrinden, Tetrabrom-carminon, α-Bromcarmin $C_{10}H_4O_3Br_4 = CH_3\cdot C_6Br_2(OH)<^{CO}_{CO}>CBr_2$ *(S. 297)*. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(5) mit Brom in Essigsäure (DIMROTH, *A.* **399**, 21). Aus x-Brom-2.6-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(5) und Brom in Wasser (D., *A.* **399**, 22).

3. γ.ε-Dioxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-hexylen, 4-Oxy-cinnamoylaceton

$C_{12}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylaceton in äther. Lösung mit schwachem Alkali (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* **51**, 1357). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 144—146°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylaceton $C_{14}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[4-(Carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-acetessigester durch Verseifung und gleichzeitige CO_2-Abspaltung (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* **51**, 1357). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 111—113°. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit schwachem Alkali entsteht 4-Oxy-cinnamoylaceton. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol erhält man 3 (oder 5)-Methyl-5 (oder 3)-[4-(carbomethoxy-oxy)-styryl]-isoxazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

4. Verbindung $C_{15}H_{18}O_3$,

s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt nach FICHTER, JETZER, LEEPIN (*A.* **395**, 18) dem im *Hptw.* (*S. 408* bei Oxyperezon) beschriebenen **Perezinon** zu; vgl. dazu REMFRY, *Soc.* **103**, 1088.

$C_6H_{13}\cdot C<^{C(OH)\cdot CO}_{CO\text{———}C}>C\text{—}CH$; $H_2C\text{———}CH$

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$.

1. ***4-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\C(OH):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\CO\cdot CH\end{matrix}$, S. 635.

4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\C(O\cdot C_2H_5):CH\end{matrix}$ [im *Hptw., S. 302* als 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) beschrieben]. Zur Konstitution vgl. MILLER, Ж. 43, 446; *C.* 1911 II, 283. — *B.* Neben geringeren Mengen 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) aus dem Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther; bei Verwendung des hellroten Silbersalzes ist die Ausbeute an 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2), bei Verwendung des dunkelbraunen Silbersalzes diejenige an 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) am günstigsten; Trennung der Isomeren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther (M., Ж. 43, 445; 47, 1539; *C.* 1911 II, 283; 1916 II, 227). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Bei Zimmertemperatur lösen sich 0,85 g in 100 g Äther (M., Ж. 47, 1540; *C.* 1916 II, 227). — Liefert mit Anilin in verd. Alkohol bei 25° 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) bezw. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604) und 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (M., Ж. 43, 447; *C.* 1911 II, 283).

4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C:NH\\C(OH):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Amino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH_2\\CO\cdot CH\end{matrix}$, Syst. No. 1874.

4-Methylmercapto-naphthochinon-(1.2) $C_{11}H_8O_2S = C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\C(S\cdot CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 4-Dimethylamino-1-methylmercapto-naphthalin in Ameisensäure (D: 1,2) mit Amylnitrit (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 644). — Braunrote Nadeln (aus Benzol). F: 197°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Wärme, schwerer in Äther und Benzin. — Verhalten bei der Reduktion mit Zinnchlorür: Z., SCH. Gibt mit Chlor in Eisessig 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2). Bei der Einw. von Alkalien entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).

2. ***5-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot CO\\CH:CH\end{matrix}$.

5-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. 2-Nitroso-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_3N = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot C:N\cdot OH\\CH:CH\end{matrix}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(OH):C\cdot NO\\CH{=\!=}CH\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1.5-Dioxy-naphthalin in verd. Alkohol mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 21; 95, 262). — Rotbraune Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 190° (F., B., *J. pr.* [2] 94, 21). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig und Pyridin, weniger leicht in Äther und heißem Wasser, schwer in Ligroin und Petroläther (F., B., *J. pr.* [2] 94, 21). Löslich in verd. Natronlauge und Sodalösung mit purpurroter Farbe (F., B., *J. pr.* [2] 94, 21). — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in siedendem Benzol oder mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-1.5-dioxy-naphthalin (F., B., *J. pr.* [2] 95, 262). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (F., B., *J. pr.* [2] 94, 21).

5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. 2-Nitroso-1-oxy-5-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot C:N\cdot OH\\CH:CH\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(OH):C\cdot NO\\CH{=\!=}CH\end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von 1-Oxy-5-methoxy-naphthalin mit Natriumnitrit und Essigsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 17). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: ca. 165° (Zers.). Mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Pyridin, schwer in Ligroin. Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in siedendem Benzol 2-Amino-1-oxy-5-methoxy-naphthalin.

5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim $C_{11}H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot OH\\CH{=\!=\!=}CH\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-

oxim-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Methanol in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 18). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 195°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol. Löslich in verd. Natronlauge. — Verpufft bei schnellem Erhitzen. — Ist mit dunkelvioletter bis blauschwarzer Farbe löslich in konz. Schwefelsäure; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot, bei stärkerem Verdünnen fällt das Dioxim unverändert wieder aus.

3. ***6-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CH:CH\end{smallmatrix}$ *(S. 299)*. *B.* Durch Oxydation von 1-Amino-2.6-dioxy-naphthalin [dargestellt durch Kuppeln von 2.6-Dioxy-naphthalin mit Benzoldiazoniumchlorid und Reduktion der entstandenen Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **40**, 1962)] mit Chromschwefelsäure bei 0° (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 38). — Orangegelbe Krystalle. — Liefert mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 1.2.4.6-Tetraacetoxy-naphthalin (D., K.).

6-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-1.6-dioxy-naphthalin** $C_{10}H_7O_3N = HO\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot C:N\cdot OH\\CH:CH\end{smallmatrix}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(OH):C\cdot NO\\CH{=\!=}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Neben geringeren Mengen 6-Oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) (S. 638) beim Behandeln von 1.6-Dioxy-naphthalin mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 3). — Rote bronzeglänzende Blättchen oder Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Wird bei 180—200° schwarz und zersetzt sich völlig bei ca. 230°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und Äther, leicht in Pyridin. Löslich in Ammoniak, Alkalien, Sodalösung und Erdalkalien mit rotgelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-1.6-dioxy-naphthalin. Liefert mit Zinksulfat in Ammoniak ein orangerotes, schwer lösliches Zinksalz. — Die Lösungen in Pyridin und konz. Schwefelsäure sind braungelb.

Diacetat des Oxims $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\CH:CH\end{smallmatrix}$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3):C\cdot NO\\CH{=\!=\!=\!=}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 6-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Acetanhydrid (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 4). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 154°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

4. ***7-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CH:CH\end{smallmatrix}$ *(S. 299)*. *B.* Durch Oxydation von 1-Amino-2.7-dioxy-naphthalin mit Chromschwefelsäure (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 42). — Liefert mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 1.2.4.7-Tetraacetoxy-naphthalin.

7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-naphthalin** $C_{11}H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO\\CH{=\!=\!=}CH\end{smallmatrix}$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(NO):C\cdot OH\\CH{=\!=}CH\end{smallmatrix}$ *B.* Durch Behandeln von 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin mit Natriumnitrit und Essigsäure (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] **94**, 25). — Hellrote oder bronzeglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform mit dunkelroter, in Aceton mit hellroter Farbe, weniger löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in Ligroin. Ist mit gelbbrauner Farbe löslich in Alkalien. — Gibt bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in Benzol + Ligroin 1-Amino-2-oxy-7-methoxy-naphthalin. Liefert mit konz. Ammoniak langsam in der Kälte, rasch bei 100° im Rohr 8-Nitroso-7-amino-2-methoxy-naphthalin (s. u.); reagiert analog beim Erwärmen mit Methylamin oder Äthylamin.

7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) bezw. **8-Nitroso-7-amino-2-methoxy-naphthalin** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\cdot C:NH\\CH{=\!=\!=\!=}CH\end{smallmatrix}$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(NO):C\cdot NH_2\\CH{=\!=}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] **94**, 27). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform, löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin. Die Lösungen sind gelbgrün. — Liefert mit verd. Natronlauge 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) zurück. Gibt beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Rote Prismen.

F: 234°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. — **Pikrat** $C_{11}H_{10}O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 207°.

7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1) bezw. 8-Nitroso-7-methylamino-2-methoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot CH_3\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NO):C\cdot NH\cdot CH_3\\ CH=\!=CH\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Methylaminlösung (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] 94, 28). — Grünliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit grünlichgelber, schwerer in Äther mit grüner Farbe, löslich in Eisessig mit rotbrauner Farbe, sehr wenig löslich in Petroläther und Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und Zinkchlorid Methoxy-naphthimidazol $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5<\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}>CH$ (Syst. No. 3512). Mit Natriumnitrit und Schwefelsäure entsteht das Nitrosamin (Syst. No. 1858). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — $C_{12}H_{12}O_2N_2+HCl$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. — **Pikrat** $C_{12}H_{12}O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 164°.

7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-oxim-(1) bezw. 8-Nitroso-7-äthylamino-2-methoxy-naphthalin $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot C_2H_5\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NO):C\cdot NH\cdot C_2H_5\\ CH=\!=CH\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Äthylaminlösung (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] 94, 30). — Hellbraune Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); die wasserfreie Verbindung bildet dunkelgrüne Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 89°, mit Krystallwasser zwischen 60° und 72°. Löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform mit bräunlichgrüner Farbe, in Äther, Benzol und Ligroin mit gelbgrüner Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — $C_{13}H_{14}O_2N_2+HCl$. Rote Krystalle. F: 101°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_{13}H_{14}O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 270°. Schwer löslich in Alkohol.

7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot OH\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Methanol (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] 94, 26). Aus 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) und Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (F., H., *J. pr.* [2] 94, 28). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 150°.

5. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{—}CO\\ C(OH):CH\end{matrix}$ (**Naphthalinsäure**) *(S. 300)*. Zur Konstitution der freien Verbindung und ihrer Salze vgl. MILLER, Ж. 43, 440; 47, 1536; *C.* 1911 II, 283; 1916 II, 227. — *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lösung von 1.3-Dioxy-naphthalin (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* 44, 1962). Beim Behandeln von 4-Methylmercapto-naphthochinon-(1.2) mit Alkali (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 645). Beim Kochen von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-anil]-(4) (Syst. No. 1874) mit verd. Salzsäure (PESCI, *G.* 46 I, 118). — F: 187—188° (P.), 188—189° (LEŚNIAŃSKI, *B.* 51, 698); zum Schmelzpunkt ungereinigter Präparate vgl. a. M., Ж. 43, 440; *C.* 1911 II, 283. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung fast quantitativ Phthalsäure (MILLER, Ж. 46, 1477; *C.* 1914 I, 790). — $AgC_{10}H_5O_3$. *B.* Man behandelt Naphthalinsäure mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak bei 20° bezw. 40° bezw. 94° und fällt die Lösung mit Silbernitrat; man erhält so eine hellrote bezw. rotbraune bezw. tiefbraune Substanz, die langsam mikrokrystallin wird (M., Ж. 47, 1538; *C.* 1916 II, 227). Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid s. bei 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2), S. 633.

2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{10}O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. Die im *Hptw.* *(S. 302)* beschriebene Verbindung ist 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2) (vgl. MILLER, Ж. 43, 446; *C.* 1911 II, 283). — *B.* In geringerer Menge neben 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2) (S. 633) aus dem Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) beim Behandeln mit Äthyljodid (M., Ж. 43, 445; 47, 1539; *C.* 1911 II, 283; 1916 II, 227); über die Ausbeuten vgl. den Artikel 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Bei Zimmertemperatur lösen sich 3 g in 100 g Äther (M., Ж. 47, 1540; *C.* 1916 II, 227). — Gibt mit Anilin

in Eisessig 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) und 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874) (M., Ж. 43, 448; C. 1911 II, 283).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 4-Amino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—C\cdot OH\\ C(:NH)\cdot CH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—CO\\ C(NH_2):CH\end{smallmatrix}$ *(S. 302)*. *B.* Neben 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) beim Verseifen von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) mit Ammoniak (MILLER, Ж. 42, 1437; C. 1911 I, 1216) oder mit Natriumacetat-Lösung (M., Ж. 45, 602; C. 1913 II, 2128). — Rotbraune Nadeln mit $^1/_2$ Mol H_2O (aus Wasser). Löslichkeit in 1 l Wasser bei 25°: 0,025 g (M., Ж. 42, 1435); Löslichkeit in 1 l Wasser bei 94°: 0,981 g; Löslichkeit in Ammoniumchlorid-Lösung: M., Ж. 45, 603; C. 1913 II, 2128.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) bezw. 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—C\cdot OH\\ C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—CO\\ C(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\end{smallmatrix}$ *(S. 303)*. *B.* Neben 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) beim Kochen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) (Syst. No. 1874) mit Alkohol, Eisessig oder verd. Salpetersäure (MILLER, Ж. 45, 1483; C. 1914 I, 791). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243° (Zers.). Sehr wenig löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

4-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—C:N\cdot OH\\ C(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\end{smallmatrix}$ s. Syst. No. 1874.

3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 3-Brom-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_5O_3Br = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot OH\\ CO\cdot CBr\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—CO\\ C(OH):CBr\end{smallmatrix}$ (Bromnaphthalinsäure) *(S. 306)*. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-2-acetyl-naphthochinon-(1.4) in Eisessig-Lösung mit Brom (DIMROTH, SCHULTZE, A. 411, 345). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Wird bei 170° orangegelb; F: 202° (korr.), erstarrt erst bei 170° (MILLER, Ж. 45, 1473; C. 1914 I, 790). Sublimiert beim Erwärmen; Geschwindigkeit der Sublimation zwischen 97° und 150°: M., Ж. 45, 1475. In 1 l 95%igem Alkohol lösen sich bei 23—28° ca. 21 g (M., Ж. 45, 1474). — Gibt beim Erwärmen mit 1%iger Permanganat-Lösung in verd. Schwefelsäure + Essigsäure fast quantitativ Phthalsäure (M., Ж. 45, 1476). Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge und Kochen des Reduktionsproduktes mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3-Brom-1.2.4-triacetoxy-naphthalin (ROHDE, DORFMÜLLER, B. 43, 1368). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in Äther 3-Brom-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) (M., Ж. 45, 1476). — Kaliumsalz. Krystallisiert wasserfrei. Schwer löslich in verd. Alkohol (M., Ж. 45, 1474). — Silbersalz. Rote Krystalle (M., Ж. 45, 1476). — $Ba(C_{10}H_4O_3Br)_2 + 4H_2O$. Orangerote Krystalle. Verliert beim Trocknen bei 25° 1 Mol, bei 100° alles Krystallwasser (M., Ж. 45, 1474).

3-Brom-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3Br = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\\ CO\cdot CBr\end{smallmatrix}$ *(S. 307)*. *B.* Aus dem Silbersalz des 3-Brom-2-oxy-naphthochinons-(1.4) und Äthyljodid in Äther (MILLER, Ж. 45, 1476; C. 1914 I, 790). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

„Iso-α-naphthalinsulfoxyd-α-naphthochinon" $C_{20}H_{12}O_3S = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot SO\cdot C_{10}H_7\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$ (?) s. Ergw. Bd. VI, S. 557.

2-[α-Naphthylsulfon]-naphthochinon-(1.4) $C_{20}H_{12}O_4S = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Oxydation von [Naphthyl-(1)]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon mit Kaliumbichromat in Eisessig (HINSBERG, B. 50, 957). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 227°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure [Naphthyl-(1)]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon zurück. Gibt mit p-Nitro-phenylhydrazin ein rotes Hydrazon.

„Iso-α-naphthalinsulfon-1.4-naphthochinon" $C_{20}H_{12}O_4S = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$ (?) s. Ergw. Bd. VI, S. 557.

6. ***5-Oxy-naphthochinon-(1.4), Juglon, Nucin*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$ *(S. 308)*. *V.* Über das Vorkommen in jungen Walnüssen vgl. TUNMANN, P. C. H. 58, 1009. — *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin durch Kochen mit Bleidioxyd in Benzol (WILLSTÄTTER,

WHEELER, *B.* 47, 2798). Entsteht, entgegen der Angabe von ERDMANN (*A.* 247, 358), nicht bei der Oxydation von 1.8-Dioxy-naphthalin mit Chromsäure (WI., WH.). Man setzt 1.8-Dioxy-naphthalin in Alkohol mit diazotierter Sulfanilsäure um, reduziert den entstandenen Azofarbstoff mit Zinkstaub und Schwefelsäure und oxydiert das Reduktionsprodukt mit Eisenchlorid (WI., WH.). — F: 149—150° (im vorgewärmten Bad) (WI., WH.). Löslich in Anilin mit braunroter Farbe (T.). — Juglon addiert in der Kälte Chlor bezw. Brom unter Bildung von 2.3-Dichlor- bezw. 2.3-Dibrom-1.4.5-trioxy-naphthalin; in heißem Eisessig erhält man mit Chlor 2.3-Dichlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4), mit Brom 2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) (WH., SCOTT, *Am. Soc* 41, 836). — Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation, durch Überführen in das Kupfersalz oder durch Behandeln mit Salpetersäure oder Bromwasser: T.

S. 309, Z. 26 v. o. streiche den Passus „mit Anilin zu der entsprechenden Anilinoverbindung (MY., B. 18, 472)“.

2-Chlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4) (?) $C_{10}H_5O_3Cl = HO\cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3-Dichlor-1.4.5-trioxy-naphthalin mit absol. Alkohol auf 60° (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 836). — Gelbbraune Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Entwickelt bei 130° violetten Dampf und schmilzt bei 166°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin.

2-Chlor-5-acetoxy-naphthochinon-(1.4) (?) $C_{12}H_7O_4Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Man erhitzt 2-Chlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4) (?) mit Acetanhydrid 5 Stdn. lang bis fast zum Sieden (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 836). — Braungelbe Platten (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, weniger in Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

2.3-Dichlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_3Cl_2 = HO\cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl\\ CO\cdot CCl\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Juglon und Chlor in Eisessig auf dem Wasserbad (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 837). — Goldbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform.

2.3-Dichlor-5-acetoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_6O_4Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl\\ CO\cdot CCl\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dichlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4) mit Acetanhydrid (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 837). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Brom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) (?) $C_{10}H_5C_3Br = HO\cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CBr\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dibrom-1.4.5-trioxy-naphthalin mit absol. Alkohol (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 838). — Gelblichbraune Platten (aus Aceton). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Aceton und heißem Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

2-Brom-5-acetoxy-naphthochinon-(1.4) (?) $C_{12}H_7O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CBr\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-5-oxy-naphthochinon-(1.4)(?) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 838). — Braune Platten (aus Alkohol). F: 148°. Löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform.

8-Chlor-2.3-dibrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_3O_3ClBr_2 = HO\cdot C_6H_2Cl\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CBr\\ CO\cdot CBr\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von 2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) und Kochen der Lösung (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 840). — Goldbronzene Platten (aus Alkohol). F: 152°. Löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Äther und Ligroin.

2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_3O_3Br_3 = HO\cdot C_6H_2Br\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CBr\\ CO\cdot CBr\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Juglon und Brom in heißem Eisessig (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 838). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 170°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in heißer Sodalösung mit purpurroter Farbe, die bald in Rot umschlägt. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung und darauffolgenden Erwärmen der Lösung entsteht 8-Chlor-2.3-dibrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4). Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man 2.3-Dibrom-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4). — Löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure. — $NaC_{10}H_2O_3Br_3$. Indigoblaues Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt Seide und Wolle direkt an.

2.3.8 - Tribrom - 5 - acetoxy - naphthochinon - (1.4) $C_{12}H_5O_4Br_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br<\begin{matrix}CO\cdot CBr\\ CO\cdot CBr\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) mit Acetanhydrid (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* **41**, 839). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Ligroin). F: 186°.

7. ***6-Oxy-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Man oxydiert 1.4.6-Trioxy-naphthalin oder das Zinndoppelsalz des 4-Amino-1.6-dioxy-naphthalins mit sehr verd. Eisenchlorid-Lösung in der Kälte (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 7). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser, Benzol + Alkohol oder Benzol + Aceton). F: 170° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. Mit roter Farbe löslich in verd. Alkalien. — Scheidet beim Kochen mit starker Salzsäure braungrüne Flocken ab. Gibt beim Erwärmen mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 1.4.6-Trioxy-naphthalin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bordeauxrot.

6 - Oxy - naphthochinon - (1.4) - oxim - (4) bezw. **4 - Nitroso - 1.6 - dioxy - naphthalin** $C_{10}H_7O_3N = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\text{———}CH\\ C(:N\cdot OH)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(OH):CH\\ C(NO):CH\end{matrix}$. *B.* In geringerer Menge neben 6-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) beim Behandeln von 1.6-Dioxy-naphthalin in Essigsäure bei 0° mit Natriumnitrit (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 3). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich oberhalb 200°, zersetzt sich gegen 220°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Schütteln mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-1.6-dioxy-naphthalin.

Diacetat des Oxims $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\text{————}CH\\ C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\\ C(NO)\text{===}CH\end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen von 6-Oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) mit Acetanhydrid (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 7). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 156°.

2. 2.x-Dioxy-1[1]-oxo-1-methyl-naphthalin, 2.x-Dioxy-naphthaldehyd-(1)

$C_{11}H_8O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CHO$. Über eine Verbindung, die möglicherweise diese Konstitution besitzt, s. bei 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil, Syst. No. 1604.

3. 3-[α-Oxy-isopropyl]-naphthochinon-(1.2) $C_{13}H_{12}O_3$ =

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\\ CH:C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH\end{matrix}$.

3 - [α - Oxy - isopropyl] - naphthochinon - (1.2) - oxim - (1) bezw. **4 - Nitroso - 3 - oxy - 2-[α-oxy-isopropyl]-naphthalin** $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO\\ CH\text{===}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO):C\cdot OH\\ CH\text{==}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol mit salpetriger Säure (LAMMER, *M.* **35**, 175). — Grünstichig citronengelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 178—179°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung. Die dunkelbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit einer Spur Salpetersäure rot.

4. 3-Oxy-2-isoamyl-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-3-isoamyl-naphthochinon-(1.2), Dihydrolapachol

$C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ CO\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ CO\text{——}CO\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen von 1.3.4-Triacetoxy-2-isoamyl-naphthalin mit Kalilauge in Gegenwart von Luft (MONTI, *G.* **45** II, 54; *R. A. L.* [5] **24** I, 1061). Durch Verseifen von Dihydrolapacholacetat (s. u.) mit Kalilauge (M., *G.* **45** II, 53; *R. A. L.* [5] **24** I, 1059). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87—89°.

Dihydrolapacholacetat $C_{17}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_4(:O)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrieren von Lapacholacetat in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz und Einw. von Luft auf das primäre Reduktionsprodukt (MONTI, *G.* **45** II, 52; *R. A. L.* [5] **24** I, 1058). — Kanariengelbe Krystalle. F: 74—75°.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***Phenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-resorcin, 4-Benzo-resorcin, 2.4-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 312)*. *B.* Aus Resorcin und Benzotrichlorid in Alkohol (PFEIFFER, *A.* **398**, 165). Zur Bildung durch Erhitzen von Resorcin mit Benzoesäure und Zinkchlorid vgl. BAEYER, *A.* **372**, 86. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Resorcin und Benzonitril in trocknem Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Kochen des entstandenen Ketimidhydrochlorids mit Wasser (HOESCH, *B.* **48**, 1130). Man erwärmt eine Lösung von Dicarbomethoxy-β-resorcylsäurechlorid in Benzol mit Aluminiumchlorid allmählich bis auf 80° (E. FISCHER, *A.* **371**, 318). Beim Kochen von 6-Oxy-9-phenyl-fluoron (Syst. No. 2518) mit alkoh. Kalilauge (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 540; **85**, 248; vgl. a. POPE, *Soc.* **105**, 255, 260). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 144° (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1208), 142—144° (PFEIFFER, *A.* **398**, 165). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 2.4-Dioxy-triphenylcarbinol (BAEYER, *A.* **372**, 86). Gibt mit Pyridin eine Additionsverbindung (Syst. No. 3051) (PF., *A.* **398**, 194). — $Cl_3SnC_{13}H_9O_3 + \frac{1}{4}C_6H_6$. *B.* Durch Kochen von 4-Benzo-resorcin mit Zinntetrachlorid in Benzol (PF., *A.* **398**, 165). Gelbe Kryställchen. F: 295—297°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol und Pyridin mit gelber Farbe. Ist ziemlich beständig. Wird beim Kochen mit Wasser langsam zersetzt.

2-Oxy-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 312)*. *B.* Neben sehr geringen Mengen 2.4-Dioxy-benzophenon beim Kochen von 2.4-Dimethoxy-benzophenon mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1208). — Farblose Krystalle. F: 64° (PFEIFFER, *A.* **398**, 166), 62° (K., P.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (K., P.). Löst sich mit tiefgelber Farbe in Kalilauge und konz. Ammoniak (PF.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung (K., P.). — $Cl_3SnC_{14}H_{11}O_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-4-methoxy-benzophenon mit Zinntetrachlorid in Benzol (PF., *A.* **398**, 166). Grünlichgelbe Krystalle. F: ca. 264°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Löst sich mit gelber Farbe in Pyridin; aus der Lösung scheidet sich allmählich ein weißer Niederschlag aus. Wird durch siedendes Wasser langsam zersetzt.

2.4-Dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 312)*. Krystalle (aus Ligroin). F: 83° (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1207). Kp_{10}: 218°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Ligroin, sehr wenig in Wasser. Sehr wenig löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert in Eisessig-Lösung beim Einleiten von Chlor oder besser beim Schütteln der Chloroform-Lösung mit Phosphorpentachlorid x-Chlor-2.4-dimethoxy-benzophenon. Gibt mit kalter konzentrierter Salpetersäure (D: 1.35) x-Nitro-2.4-dimethoxy-benzophenon. Beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man 2-Oxy-4-methoxy-benzophenon und geringe Mengen 2.4-Dioxy-benzophenon. Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 146°.

2.4-Diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dioxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **85**, 249). — Prismen (aus Äther). F: 78°.

2.4-Dimethoxy-benzophenon-oxime $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$.
a) Höherschmelzende Form. F: 175° (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1209). Vielleicht nicht rein erhalten. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge.

b) Niedrigerschmelzende Form. F: 162° (K., P., *B.* **43**, 1209). Vielleicht nicht rein erhalten. In Alkohol schwerer löslich als die bei 175° schmelzende Form, löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig. In Natronlauge leichter löslich als die isomere Form.

x-Chlor-2.4-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{13}O_3Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung von 2.4-Dimethoxy-benzophenon oder besser beim Kochen der Chloroform-Lösung mit Phosphorpentachlorid (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1210). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

x-Nitro-2.4-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{13}O_5N = C_{15}H_{13}O_3 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,35) auf 2.4-Dimethoxy-benzophenon (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1209). — Schwach rötliche Blättchen (aus Alkohol). F: 153°.

2. ***Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-hydrochinon, 2-Benzo-hydrochinon, 2.5-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-5-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 313)*. F: 83—84°; die Schmelzpunktsangabe (78°) von KAUFFMANN, GROMBACH (*B.* **38**, 797; *A.* **344**, 47) beruht auf einem Irrtum (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1205 Anm. 4).

4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid, Hydrochinondimethyläther und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **45**, 778). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. — Das Phenylhydrazon existiert in 3 Formen mit den Schmelzpunkten 165°, 145° und 81°.

4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon-oxime $C_{15}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Oxim beim Kochen von 4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **45**, 778). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Löslich in Alkali mit gelber Farbe. — Geht beim Kochen in Toluol-Lösung in das Oxim vom Schmelzpunkt 145° über. Liefert ein Benzoat vom Schmelzpunkt 150° (Syst. No. 929).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. oben bei dem höherschmelzenden Oxim. Bei längerem Kochen der höherschmelzenden Form in Toluol-Lösung (K., DE P., *B.* **45**, 778). — Krystalle. F: 145°. Ist in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Äther und Ligroin sowie in Alkalien leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Liefert ein Benzoat vom Schmelzpunkt 158° (Syst. No. 929).

3. ***[2-Oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 4-Salicoyl-phenol, 4-Salicyl-phenol, 2.4'-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 315)*. F: 147—148° (PFEIFFER, *A.* **398**, 167). — $Cl_3SnC_{13}H_9O_3$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-benzophenon und Zinntetrachlorid in warmem, trocknem Benzol (PF.). Gelbe Blättchen. F: 294—296°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol. Löst sich in Pyridin mit gelber Farbe, die schnell unter gleichzeitiger Bildung eines weißen Niederschlages verschwindet. Beim Kochen mit Wasser wird Zinnsäure abgeschieden.

2.4'-Dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CO$ *(S. 315)*. *B.* Beim Schütteln von 2.4'-Dioxy-benzophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge (PFEIFFER, *A.* **398**, 168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Äther und heißem Alkohol.

4. ***Phenyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-brenzcatechin, 4-Benzo-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 315)*. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Brenzcatechin und Zinkchlorid auf 180° (ROSHDESTWENSKI, Ж. **46**, 1075; *C.* **1915** I, 985). — Blaßgelbe Nadeln (aus 20%igem Alkohol). F: 134°. Enthält, über Schwefelsäure getrocknet, kein Krystallwasser. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalien mit gelber, in konzentrierten Alkalien mit orangeroter Farbe.

2'-Brom-3.4-dimethoxy-benzophenon, 4-[2-Brom-benzoyl]-veratrol $C_{15}H_{13}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Veratrol und 2-Brom-benzoylchlorid (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1756). — Plättchen (aus Benzol). F: 154—155°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, schwer in kaltem Benzol und Alkohol.

5. ***Phenyl-[3.5-dioxy-phenyl]-keton, 5-Benzoyl-resorcin, 5-Benzo-resorcin, 3.5-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Benzol-Lösung von Dicarbomethoxy-α-resorcylsäurechlorid mit Aluminiumchlorid auf 70—80° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 1147). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser), wasserfreie Prismen (aus heißer konzentrierter Salzsäure). F: 160—162° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in heißem Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe. — Ein mit der heißen wäßrigen Lösung durchtränkter Fichtenspan gibt mit Salzsäure eine malachitgrüne Färbung.

6. ***Bis-[4-oxy-phenyl]-keton, 4.4'-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 316).*

S. 316, Z. 8 v. u. hinter „*A.* **194**, *334*" *füge ein* „St., *A.* **283**, *175*",
S. 317, Z. 3 v. o. streiche „**283**, *175*".

4.4'-Dimethoxy-benzophenon, 4-Anisoyl-anisol $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CO$ *(S. 317).* *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan mit Chromtrioxyd in Eisessig (Hantzsch, *B.* **52**, 518). Durch Einw. von Wasser auf die roten Niederschläge, die beim Behandeln von 4.4'-Dimethoxy-diphenyldichlormethan mit Zinkchlorid oder Quecksilberchlorid in Äther entstehen (Staudinger, Clar, Czako, *B.* **44**, 1645). Beim Aufbewahren des Dimethylacetals (s. u.) in alkoh. Schwefelsäure (Straus, Blankenhorn, *A.* **415**, 250). F: 144° (Staudinger, Kon, *A.* **384**, 101 Anm.). — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung in Gegenwart von Quecksilberchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag (Str., Bl., *A.* **415**, 251). Bei ca. 2-stdg. Erhitzen mit Oxalylchlorid entsteht 4.4'-Dimethoxy-diphenyldichlormethan (Stau., Cl., Cz.; vgl. Straus, Dützmann, *J. pr.* [2] **103**, 46). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° $\alpha.\alpha$-Diphenyl-$\beta.\beta$-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (St., K.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: St., K.

4.4'-Dimethoxy-benzophenon-dimethylacetal $C_{17}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln der äther. Lösung von 4.4'-Dimethoxy-diphenyldichlormethan mit Natriummethylat-Lösung (Straus, Blankenhorn, *A.* **415**, 250). — Nadeln (aus Methanol). F: 107—108°. Ziemlich schwer löslich in Methanol. — Liefert bei Einw. von 1 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol und nachfolgender Umsetzung mit einer äther. Lösung von Quecksilberchlorid eine Verbindung von α-Chlor-4.4'.α-trimethoxy-diphenylmethan mit Quecksilberchlorid (s. u.). — In konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe löslich.

α-Chlor-4.4'.α-trimethoxy-diphenylmethan $C_{16}H_{17}O_3Cl = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CCl \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Straus, Blankenhorn, *A.* **415**, 237. — *B.* Eine Verbindung mit Quecksilberchlorid entsteht bei der Einw. von 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 4.4'-Dimethoxy-benzophenon-dimethylacetal in wenig Benzol und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit einer äther. Quecksilberchlorid-Lösung (St., B., *A.* **415**, 250). — Wurde nicht isoliert. — $C_{16}H_{17}O_3Cl + HgCl_2$. Amorphes(?) Pulver. Liefert beim Erhitzen auf ca. 140° Methylchlorid und 4.4'-Dimethoxy-benzophenon. Gibt mit Phosphorpentachlorid ein gelbes Öl.

4.4'-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C{:}N \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit Hydrazin in Alkohol auf 170° (Staudinger, Kupfer, *B.* **44**, 2209). — Tafeln (aus Alkohol). F: 84—86°. — Liefert beim Erhitzen auf 280° unter 20 mm Druck oder bei der Oxydation mit Jod in Alkohol Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin. Gibt beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan.

4.4'-Dimethoxy-benzophenon-benzalhydrazon $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C{:}N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon und Benzaldehyd in heißem Alkohol (Staudinger, Kupfer, *B.* **44**, 2209). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin $C_{30}H_{28}O_4N_2 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C{:}N-]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon durch Erhitzen auf 280° unter 20 mm Druck oder durch Oxydation mit Jod in heißem Alkohol (Staudinger, Kupfer, *B.* **44**, 2209). Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan beim Kochen in Benzol oder beim Aufbewahren an der Luft (St., K.). — Hellviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° erhält man 4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C{:}N{:}N$. Molekulargewicht in Benzol: Staudinger, Kupfer, *B.* **44**, 2210. — *B.* Durch Schütteln von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon-hydrazon in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (St., K.). — Tiefviolette Krystalle (aus Petroläther). F: 103° bis 104°. — Liefert beim Kochen in Benzol-Lösung oder beim Aufbewahren an der Luft Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin. Beim Erhitzen in einem mit CO_2 gefüllten Rohr auf 150° erhält man Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen. Liefert in Benzol-Lösung beim Schütteln mit Sauerstoff 4.4'-Dimethoxy-benzophenon.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton, 4-Phenacetyl-resorcin, 2.4-Dioxy-desoxybenzoin, ω-Phenyl-resacetophenon*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-4-methoxy-desoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-desoxybenzoin und 4 Mol Dimethylsulfat in 4 Mol siedender alkoholischer Alkalilauge (Tambor, *B.* **43**, 1884). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

2.4-Dimethoxy-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methoxy-desoxybenzoin beim Behandeln mit je 2 Mol Dimethylsulfat und Alkali (TAMBOR, *B.* 43, 1884). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56°.

2. *[3.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton, 4-Phenacetyl-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Brenzcatechindimethyläther und Phenylessigsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 129). — Nadeln (aus Äther). F: 88°. — Gibt in Schwefelkohlenstoff beim Einleiten von Bromdampf ms-Brom-3.4-dimethoxy-desoxybenzoin.

ms-Brom-3.4-dimethoxy-desoxybenzoin $C_{16}H_{15}O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man leitet mit Hilfe eines Kohlendioxyd-Stromes die berechnete Menge Bromdampf in eine Lösung von 3.4-Dimethoxy-desoxybenzoin in Schwefelkohlenstoff ein (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 129). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°.

3. *Phenyl-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-keton, Benzoyl-orcin, Benzoorcin, 4.6-Dioxy-2-methyl-benzophenon* $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4.6-Dioxy-2-methyl-benzophenon-imid oder seinem Hydrochlorid mit Wasser (HOESCH, *B.* 48, 1131). — Tafeln (aus Wasser). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwerer in Wasser, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Petroläther und Ligroin. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotbraune Färbung.

4.6-Dioxy-2-methyl-benzophenon-imid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Man leitet trocknen Chlorwasserstoff in eine Mischung von wasserfreiem Orcin, Benzonitril, Zinkchlorid und Äther, säuert das Reaktionsgemisch nach 12-stdg. Aufbewahren mit Salzsäure an und zersetzt das ausgeschiedene Hydrochlorid mit Natronlauge (HOESCH, *B.* 48, 1131). — Gelbe Prismen (aus Essigester + Ligroin). Ziemlich schwer löslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzoorcin und Ammoniak. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ist beim Kochen in salzsaurer Lösung sehr beständig; beim Kochen der wäßr. Lösung entstehen Benzoorcin und Ammoniumchlorid.

4. *4-Oxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-naphthalin, 4-Oxy-1.3-diacetyl-naphthalin, 2.4-Diacetyl-naphthol-(1), 2.4-Diaceto-naphthol-(1)* $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von α-Naphthol-äthyläther und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff oder besser Benzol (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3229). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

Monoxim $C_{14}H_{13}O_3N = HO \cdot C_{10}H_5(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2.4-Diaceto-naphthol-(1) in alkal. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3229). — Krystalle. F: 212°. Ist lichtempfindlich.

Dioxim $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO \cdot C_{10}H_5[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.4-Diaceto-naphthol-(1) beim Behandeln mit siedender alkoholischer Hydroxylamin-Lösung (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3229). —Nadeln (aus Toluol). F: 220°. Ist lichtempfindlich.

5. *2-Oxy-x.x-diacetyl-naphthalin, x.x-Diacetyl-naphthol-(2), x.x-Diaceto-naphthol-(2)* $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(CO \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2835. — *B.* Aus β-Naphthol-methyläther, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3230). Neben 1-Aceto-naphthol-(2) bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Methyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton in Benzol (W., B.). — Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Trimellitsäure. Liefert beim Behandeln mit Hydrazin je nach den Mengenverhältnissen ein bei 175° schmelzendes Methyl-acetyl-benzoindazol (Syst. No. 3571) oder dessen Ketazin (W., B.). — Natrium- und Kaliumsalz bilden gelbe Krystalle.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_3$.

1. *[2.4-Dioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 323)*. Gibt mit Natriumacetat und Acetanhydrid bei 170° 7-Acetoxy-2-methyl-3-benzyl-chromon (CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* 113, 867).

2-Oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Ist das im *Hptw.* *(S. 323)* beschriebene 4-Oxy-2-methoxy- oder 2-Oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon. — *B.* Durch Methylieren von 2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon mit Dimethylsulfat oder Methyljodid (CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* 113, 870). Durch

Hydrieren von 2-Oxy-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (BARGELLINI, MONTI, *G.* 44 II, 26) oder kolloidem Palladium (CR., R.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 74—75°, sondern bei 103—104° (B., M., *G.* 44 II, 27 Anm. 1), 105° (CR., R.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther (B., M.). — Gibt in alkoh. Lösung eine intensive rotviolette Färbung (CR., R.).

2.4-Dimethoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 324)*. Konnte von CRABTREE, ROBINSON (*Soc.* 113, 864; vgl. a. CR., R., *Soc.* 121, 1036 Anm.) nicht wieder erhalten werden. — Schmilzt nicht bei 103—104°, sondern bei 74—75° (BARGELLINI, MONTI, *G.* 44 II, 27 Anm. 1).

2. ***[2-Oxy-phenyl]-[2-oxy-β-phenäthyl]-keton, α-Oxo-α.γ-bis-[2-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-[2-methoxy-phenyl]-α-[2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-2-acetoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propiophenon, 2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon mit Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung (TAMBOR, GUBLER, *Helv.* 2, 108). — Prismen (aus Essigester). F: 101° (Zers.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge 2′-Methoxy-flavon.

3. ***[4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-β-phenäthyl]-keton, α-Oxo-α.γ-bis-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxo-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan, 4-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrieren von 4.4′-Dimethoxy-chalkon in Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* 50, 1475). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 45°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Monosulfonsäure (Syst. No. 1577).

Oxim, 4-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon-oxim $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* 50, 1476). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, 4.4′-Dimethoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4′-Dimethoxy-chalkon und Brom in Schwefelkohlenstoff (STRAUS, *A.* 374, 140). — Krystalle. F: 140° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Methanol β-Brom-γ-methoxy-α-oxo-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan.

4. ***[4-Oxy-phenyl]-[α-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4.α-Dioxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Chlor-β-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, β-Chlor-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{16}H_{15}O_3Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd durch Behandeln der Eisessig-Lösung mit wenig Wasser und Acetylchlorid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzol-Lösung (JÖRLANDER, *B.* 49, 2788). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Chromschwefelsäure in Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit o-Phenylendiamin 2-[4-Methoxy-phenyl]-3-[α-chlor-benzyl]-chinoxalin. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal. Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol erhält man 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin.

α-Chlor-β-acetoxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, β-Chlor-4-methoxy-α-acetoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{18}H_{17}O_4Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* 49, 2788). — Prismen (aus Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5. ***[4-Oxy-phenyl]-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4.β-Dioxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β-Chlor-α-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Chlor-β-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{16}H_{15}O_3Cl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

B. Durch Behandeln von α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd mit alkoh. Salzsäure (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2788). — Prismen (aus Methanol). F: 117°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat bei 0° das Ausgangsmaterial zurück. Bei längerem Kochen mit $1^1/_2$ Mol Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol erhält man 5-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin; beim Kochen mit einem großen Überschuß von Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol entsteht 4-Isonitroso-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin.

β-Chlor-α-acetoxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Chlor-4-methoxy-β-acetoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{18}H_{17}O_4Cl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHCl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2788). — Blätter (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6. ***Phenyl-[3.α (oder 3.β)-dioxy-β-phenäthyl]-keton, β (oder γ)-Oxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[3-oxy-phenyl]-propan, α (oder β)-Oxy-β-[3-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β (oder γ)-Brom-γ (oder β)-äthoxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propan, α (oder β)-Brom-β (oder α)-äthoxy-β-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{18}H_{18}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHBr\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-3-methoxy-chalkon-dibromid beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 337). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109—110°.

7. ***Phenyl-[α.β-dioxy-β-phenyl-äthyl]-keton, β.γ-Dioxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, α.β-Dioxy-β-phenyl-propiophenon, α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenglykol*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

β.γ-Diacetoxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenglykol-diacetat $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenyl-β-benzoyl-äthylenoxyd mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (JÖRLANDER, *B.* **50**, 417). — Prismen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und warmem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Desoxybenzoin.

α-Phenyl-α'-[4-chlor-benzoyl]-äthylenglykoldiacetat $C_{19}H_{17}O_5Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenyl-β-[4-chlor-benzoyl]-äthylenoxyd mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* **50**, 420). — Prismen (aus Alkohol). F: 110°. Ziemlich löslich in Alkohol. — Gibt mit Natriumäthylat-Lösung [4-Chlor-phenyl]-benzyl-glyoxal.

8. ***3-Oxy-2-[γ.γ-dimethyl-allyl]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-[γ.γ-dimethyl-allyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{14}O_3 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2}{CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2}{CO\text{——}CO}$, ***Lapachol*** (Lapachosäure, Grönhartin, Taigusäure, Tecomin) *(S. 326)*. *V.* Im Moah-Holz (von Illipe longifolia oder latifolia) (MATTHES, SCHREIBER, *C.* **1915** I, 162). Im Kernholz von Avicennia tomentosa (BOURNOT, *Ar.* **251**, 351). Zum Vorkommen im Holz verschiedener Bignoniaceen (Tecoma) vgl. LEE, *Soc.* **79** 284; OESTERLE, *C.* **1912** II, 1666; *Ar.* **251**, 301; M., SCHR. Von Tecoma (Bignonia) Leucoxylon stammt das Greenheart-Holz, aus dem Lapachol gewonnen wird; in dem Greenheart-Holz der Lauracee Nectandra Rodioei findet sich kein Lapachol (OE., *Ar.* **251**, 302). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), Täfelchen (aus Aceton + Eisessig). F: 140—141° (M., SCHR.), 142—143° (OE., *Ar.* **251**, 302). — Liefert beim Hydrieren in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff das entsprechende Hydrochinon, das sich sehr leicht wieder oxydiert (MONTI, *G.* **45** II, 52; *R. A. L.* [5] **24** I, 1058). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub Hydrolapachol-triacetat (Erzw. Bd. VI, S. 560) (Mo.). Beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme erhält man α-Lapachon (Syst. No. 2481), in der Kälte entsteht vorwiegend β-Lapachon (Syst. No. 2481) (M., *G.* **45** II, 55; *R. A. L.* [5] **24** I, 1061). — Gibt mit Ammoniak eine rote Färbung (TUNMANN, *C.* **1915** I, 399). Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation: T. Nachweis im Holz durch Betupfen mit 0,1 n-alkoh. Kalilauge (Bildung roter Pünktchen): MATTHES, SCHREIBER, *C.* **1915** I, 162.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_{12}O(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 327)*. Zur Konstitution vgl. MONTI, *G.* **45** II, 57; *R. A. L.* [5] **24** I, 1063. — F: 131—132°. — Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub unverändert. Liefert beim Hydrieren in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz Dihydro-α-lapachon-diacetat (Syst. No. 2404).

Lapacholacetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 327)*. Beim Hydrieren in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz erhält man eine Substanz, die bei Berührung mit Luft in Dihydrolapacholacetat (S. 639) übergeht (MONTI, *G.* 45 II, 52; *R. A. L.* [5] 24 I, 1058). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub Hydrolapacholtriacetat (Ergw. Bd. VI, S. 560), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Verbindung $C_{19}H_{18}O_5$ (S. 644).

4. p-Tolyl-[α.β'-dioxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α.β-Dioxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan, α-Phenyl-α'-[4-methyl-benzoyl]-äthylenglykol $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

α.β-Diacetoxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan, α-Phenyl-α'-[4-methyl-benzoyl]-äthylenglykoldiacetat $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenyl-β-p-toluyl-äthylenoxyd mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (JÖRLANDER, *B.* 50, 419). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Alkali p-Tolyl-benzyl-keton.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_3$.

1. ***Bis-[4-oxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Hydrieren von Bis-[4-oxy-benzal]-aceton in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* 52, 2078). — Glasig erstarrendes Öl. Kp_{14}: 313—314°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und rauchender Salzsäure α.ε-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan.

Bis-[4-methoxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentan $C_{19}H_{22}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Beim Hydrieren von Dianisalaceton in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* 45, 49). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52°.

2. ***[α.β-Dioxy-β-phenyl-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, α.β-Dioxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, α-Phenyl-α'-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenglykol*** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

α.β-Diacetoxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, α-Phenyl-α'-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenglykoldiacetat $C_{21}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenoxyd mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (JÖRLANDER, *B.* 50, 1461). — Prismen (aus Alkohol). F: 135—136°.

3. ***[α.β-Dioxy-β-phenyl-äthyl]-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, α.β-Dioxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, α-Phenyl-α'-[3.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenglykol*** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

α.β-Diacetoxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, α-Phenyl-α'-[3.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenglykoldiacetat $C_{21}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenyl-β-[3.4-dimethyl-benzoyl]-äthylenoxyd mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (JÖRLANDER, *B.* 50, 1460). — Prismen (aus Alkohol). F: 105°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Benzyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_3$.

1. ***2.7-Dioxy-9-oxo-fluoren, 2.7-Dioxy-fluorenon*** $C_{13}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verkochen einer Lösung von diazotiertem 2.7-Diamino-fluorenon (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* 390, 229). — Rote Nadeln, die beim Trocknen braun werden. Löslich in Aceton. Löslich in Natronlauge mit tiefbrauner Farbe.

HO· [Fluorenon-Ring mit CO] ·OH

2. *Dioxy-oxo-perinaphthinden* bezw. *3 (oder 2)-Oxy-1.2 (oder 1.3)-dioxo-perinaphthindan, Perinaphthindanol-(3)-dion-(1.2)* bezw. *Perinaphthindanol-(2)-dion-(1.3)* $C_{13}H_8O_3$ = $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot OH$ bezw. $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CH(OH)}\rangle CO$ bezw. $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot OH$. *B.* Aus Perinaphthindantrion-(1.2.3) bei längerem Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von Reduktionsmitteln (ERRERA, *G.* 43 I, 588). Aus dem Hydrat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) und der berechneten Menge Phenylhydrazin in Essigsäure (E., *G.* 43 I, 588). Aus Oxy-oxo-amino-perinaphthinden (Syst. No. 1877) beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (E., *G.* 43 I, 588; 44 II, 19). — Rote Nadeln (aus Xylol und Essigsäure). F: 258—259° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Benzin und Alkohol, leichter löslich in Xylol und Essigsäure, fast unlöslich in Wasser. — Liefert in stark alkalischer Lösung bei der Einw. von Luft Naphthalsäure-anhydrid. Bei der Einw. von Bromwasser in der Wärme erhält man Perinaphthindantrion-(1.2.3). Reduziert FEHLINGsche Lösung und Silbersalzlösungen. Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. — $KC_{13}H_7O_3 + H_2O$. Permanganatähnliche Krystalle, die etwas oberhalb 100° das Krystallwasser abgeben. Liefert bei Einw. von Kalilauge geringe Mengen eines hellblauen Pulvers.

Monomethyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_2(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus Dioxy-oxo-perinaphthinden und Dimethylsulfat in alkal. Lösung, neben dem Dimethyläther (ERRERA, *G.* 43 I, 592). — Gelbe Schuppen mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt im Krystallwasser bei 100°, wird unter Wasserverlust wieder fest und schmilzt dann zwischen 115° und 135°. Ist wasserfrei schwer löslich in Petroläther, leichter löslich in Benzin. — Entfärbt Bromwasser.

Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_3 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{C(O\cdot CH_3)}\rangle C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei dem Monomethyläther. — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 84—85° (ERRERA, *G.* 43 I, 593). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

5-Nitro-perinaphthindanoldion, „Nitro-dioxy-oxo-perinaphthinden" $C_{13}H_7O_5N$ = $O_2N\cdot C_{10}H_5\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (CALDERARO, *G.* 45 II, 135). Aus dem Hydrat des 5-Nitro-perinaphthindantrions-(1.2.3) (S. 479) durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung (C., *G.* 45 II, 136). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 265—266° (Zers.). Löslich in Essigsäure, sehr wenig löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Bromwasser das Hydrat des 5-Nitro-perinaphthindantrions-(1.2.3). Reduziert ammoniakalische Silberlösung. — Löslich in verd. Alkalilauge mit rotvioletter Farbe, die bei weiterem Alkalizusatz in Blau übergeht.

6-Nitro-perinaphthindanoldion, „Nitro-dioxy-oxo-perinaphthinden" $C_{13}H_7O_5N$ = $O_2N\cdot C_{10}H_5\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* In sehr geringer Menge aus 6-Nitro-perinaphthindandion-(1.3) und Phenylhydrazin in Alkohol (CALDERARO, *G.* 46 I, 265). Aus dem Hydrat des 6-Nitro-perinaphthindantrions-(1.2.3) (S. 479) durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung (C.). — Rote Flocken (aus Xylol). Bräunt sich gegen 200°; F: ca. 233° (Zers.). Leicht löslich in Essigsäure, schwer in Benzol und Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Bei der Einw. von siedendem Bromwasser erhält man das Hydrat des 6-Nitro-perinaphthindantrions-(1.2.3). Reduziert Silbernitrat-Lösung.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3$.

1. *1.5-Dioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1.5-Dioxy-anthron-(9)* bezw. *1.5.9-Trioxy-anthracen, 1.5-Dioxy-anthranol-(9)* $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formeln (S. 330). *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthrachinon bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und Salzsäure (HIROSÉ, *B.* 45, 2479).

[Strukturformeln: OH, CO, CH_2, HO bezw. OH OH, HO]

2. ***3.4-Dioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 3.4-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.10-Trioxy-anthracen, 3.4-Dioxy-anthranol-(9), Desoxyalizarin*** $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formeln *(S. 330)*. Über die Reaktion mit Dimethylsulfat und Kalilauge s. SIRKER, *Soc.* **107**, 1243. Über die Kondensation mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ vgl. BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* **1917** II, 256; *Frdl.* **13**, 390.

3. ***1.8 (oder 4.5)-Dioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1.8 (oder 4.5)-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.8.9 (oder 1.8.10)-Trioxy-anthracen, 1.8 (oder 4.5)-Dioxy-anthranol-(9), Chrysanthranol*** $C_{14}H_{10}O_3$, s. untenstehende Formeln

(S. 332). *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthrachinon bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und Salzsäure (HIROSÉ, *B.* **45**, 2480) oder mit Zink, Eisessig und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 296091; *C.* **1917** I, 351; *Frdl.* **13**, 391). Aus 1.8-Dimethoxy-anthrachinon bei der Reduktion mit Zink, Eisessig und Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 305886; *C.* **1918** II, 238; *Frdl.* **13**, 393). — F: 180° (H.), 178—180° (B. & Co.). — Beim Kochen von Dioxyanthranol mit Natriumnitrit in Sodalösung bei Gegenwart von Eisenchlorid und gleichzeitigem Einleiten von Luft entwickelt sich Stickoxyd (BAUDISCH, *B.* **51**, 796). Schüttelt man Dioxyanthranol mit Kaliumferricyanid, Soda und Wasser an der Luft, so läßt sich in der Lösung Kaliumferrocyanid nachweisen (BAU., *B.* **52**, 38). — Findet als „Cignolin" therapeutische Verwendung bei Psoriasis (UNNA, *C.* **1916** II, 339).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***[2-Oxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.2'-Dioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-ω-[2-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2-methoxy-chalkon $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-acetophenon und 2-Methoxy-benzaldehyd mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 50° (TAMBOR, GUBLER, *Helv.* **2**, 107). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2-Acetoxy-ω-[2-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 64° (TAMBOR, GUBLER, *Helv.* **2**, 108). — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid.

2. ***[4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, 4-Oxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.4'-Dioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 4-Methoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.4'-Dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Acetyl-anisol und Anisaldehyd beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (STRAUS, *A.* **374**, 139). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 101—102°. — Gibt bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz 4-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1475). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Benzol unter Kühlung die PCl_5-Doppelverbindung des α.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-α-propylens (ST., *A.* **374**, 141; **393**, 239). Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und von Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol: ST., *A.* **374**, 146. Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 4.4'-Dimethoxy-chalkon-dibromid (ST., *A.* **374**, 140). Beim Kochen mit Phosphortribromid in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Quecksilberbromid erhält man eine additionelle Verbindung von α.γ-Dibrom-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen mit 3 Mol Quecksilberbromid (ST., *A.* **374**, 164, 170; **393**, 239). Gibt beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4.4'-Dimethoxy-chalkon-sulfonsäure-(3) (PF., N., *B.* **50**, 1471). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (ST.). — $C_{17}H_{16}O_3 + HgCl_2$. Goldgelbe Nadeln. F: 150° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, leichter in warmem Benzol (ST.).

3. *[2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'-Dioxy-chalkon* $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 333)*. Konnte nach dem von BARGELLINI, MARANTONIO (*R. A. L.* [5] 17 II, 124; *G.* 38 II, 521) angegebenen Verfahren nicht wieder erhalten werden (STEPHEN, *Soc.* 117, 1530 Anm.; ELLISON, *Soc.* 1927, 1721). Auf anderem Wege erhaltenes 2'.4'-Dioxy-chalkon schmilzt bei 151° (ELL.; vgl. SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 110; *C.* 1928 II, 1885).

2-Oxy-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon, Benzalpäonol $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 333)*. F: 106—108° (BARGELLINI, MONTI, *G.* 44 II, 26), 108° (PFEIFFER, *A.* 398, 172). — Liefert bei der Hydrierung in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (B., M.) oder von kolloidalem Palladium (CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* 113, 870) 2-Oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon. Gibt beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 2-Oxy-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon-sulfonsäure-(x) (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* 50, 1472).

Verbindung $C_{16}H_{13}O_3Cl_3Sn$. *B.* Beim Kochen einer Benzollösung von 1 Tl. Benzalpäonol und 2 Tln. $SnCl_4$ (PFEIFFER, *A.* 398, 172). — Orangegelbes Krystallpulver. F: ca. 278°. Löslich in Alkohol und Pyridin, fast unlöslich in siedendem Benzol. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

2.4-Dimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'-Dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und 2.4-Dimethoxy-acetophenon in alkal. Lösung (KAUFFMANN, KIESER, *B.* 46, 3796). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit citronengelber Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* 46, 3789.

4-Methoxy-2-carboxymethoxy-ω-benzal-acetophenon, 5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd und 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* 43, 2158). — Tafeln oder Spieße (aus Alkohol). F: 166° bis 167°. — Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 6-Methoxy-3-styryl-cumaron. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäureäthylester $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* 43, 2158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

4. *[3.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-ω-benzal-acetophenon, 3'.4'-Dioxy-chalkon* $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 3'.4'-Dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und 3.4-Dimethoxy-acetophenon in alkal. Lösung (KAUFFMANN, KIESER, *B.* 46, 3797). — Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 85°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und CCl_4, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* 46, 3789.

5. *[2-Oxy-phenyl]-benzyl-glyoxal, β.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan* bezw. *[2-Oxy-phenyl]-[ω-oxy-styryl]-keton, β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-α-propylen* $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[2-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal bezw. **[2-Methoxy-phenyl]-[ω-oxy-styryl]-keton** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-β-[2-methoxy-benzoyl]-äthylenoxyd bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* 50, 418). — Blätter (aus Benzol + Ligroin). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu 2-[2-Methoxy-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin. Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelviolettbraune Färbung.

6. *[4-Oxy-phenyl]-benzyl-glyoxal, β.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan* bezw. *[4-Oxy-phenyl]-[ω-oxy-styryl]-keton, β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen* $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal bezw. **[4-Methoxy-phenyl]-[ω-oxy-styryl]-keton** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

B. Existiert in zwei Formen; die feste Form (Enolform) entsteht aus α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure (JÖRLANDER, *B.* 50, 409). Die ölige Ketoform entsteht aus 4-Methoxy-ω-isonitroso-ω-benzyl-acetophenon (s. u.) in Alkohol beim Erwärmen mit konz. Salzsäure, Fällen mit Wasser und Ausziehen mit Äther (J.). — Die Enolform bildet fast geruchlose Blätter (aus Äther + Ligroin); F: 98°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. Lagert sich beim Aufbewahren und beim Erwärmen mit Lösungsmitteln teilweise in die Ketoform um. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, in warmer alkoholischer Alkalilauge mit roter bis schwarzer Farbe. Gibt mit Alkohol und konz. Schwefelsäure eine braune Färbung, die beim Erwärmen in Blauviolett übergeht. Liefert mit Eisenchlorid in alkoholischer oder acetonischer Lösung eine dunkelbraune, violettstichige Färbung. Die Ketoform stellt ein gelbes, nach Benzaldehyd riechendes Öl dar, das beim Aufbewahren und beim Behandeln mit Natriumalkoholat in die Enolform übergeht; sie reagiert mit Eisenchlorid nicht. — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig [4-Methoxy-phenyl]-[α-brom-benzyl]-glyoxal. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man [4-Methoxy-phenyl]-[ω-benzoyloxy-styryl]-keton (Syst. No. 905). Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu 2-[4-Methoxy-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin. Liefert ein bei 156° schmelzendes Phenylosazon.

Monoxim des [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxals, 4-Methoxy-ω-isonitroso-ω-benzyl-acetophenon $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal beim Kochen mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (JÖRLANDER, *B.* 50, 411). In sehr geringer Menge aus 4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenon und Amylnitrit in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (J., *B.* 50, 412). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 109°. Leicht löslich außer in Ligroin. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit konz. Salzsäure und Alkohol die Ketoform des [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxals. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe.

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxim $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal und 4 Mol Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* 50, 411). — Blätter (aus Alkohol). F: 194° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung.

[4-Methoxy-phenyl]-[α-brom-benzyl]-glyoxal $C_{16}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal und 1 Mol Brom in Eisessig (JÖRLANDER, *B.* 50, 410). — Hellgelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 68°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

7. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-dibenzoylmethan, 2-Oxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Flavon bei der Einw. von methylalkoholischem Bariumhydroxyd (MÜLLER, *Soc.* 107, 874). — Gelbliche monokline Prismen (aus Methanol). F: 120°. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Acetophenon, Salicylsäure und Benzoesäure. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefviolette Färbung.

2-Acetoxy-dibenzoylmethan, 2-Acetoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-ω-benzoyl-acetophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MÜLLER, *Soc.* 107, 875). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

8. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-dibenzoylmethan, 4-Oxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen.

4-Methoxy-dibenzoylmethan, 4-Methoxy-ω-benzoyl-acetophenon, ω-Anisoyl-acetophenon bezw. **α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, ω-[α-Oxy-anisal]-acetophenon, β-Oxy-4-methoxy-chalkon** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (*S. 334*). Gibt mit Hydrazinhydrat in warmem Alkohol 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol, mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig 1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol (JÖRLANDER, *B.* 49, 2792).

9. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-2-styryl-benzol, 3.4-Dioxy-2-styryl-benzaldehyd*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CHO$.

3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyd $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus des-N-Methyl-benzyltetrahydroberberin (Syst. No. 4441) oder des-N.N-Dimethyl-benzyltetrahydroberberin (Syst. No. 2932) bei der Oxydation mit Natriumchromat in Essigsäure bei 90° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 397, 36, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71—74°. Unlöslich in Alkalien und Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol

3.4-Dimethoxy-2.β-phenäthyl-benzylalkohol. Reagiert nicht mit Brom in Chloroform. Liefert ein Oxim (Nädelchen; F: 125—140°), ein Semicarbazon (gelblich; sintert von 175° an; F: 190—192°) und ein Phenylhydrazon (gelbe Nadeln; F: 120—122°).

10. ***4.5-Dioxy-9 (oder 10)-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, Chrysophansäureanthron***, Chrysophanhydranthron bezw. ***4.5.9 (oder 4.5.10)-Trioxy-2-methyl-anthracen, Chrysophansäureanthranol, Chrysophan-anthranol*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CH_2}>C_6H_2(OH)\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_2(OH)\cdot CH_3$. Im *Hptw., S. 335* als x.x-Dioxy-9 (oder 10)-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) usw. bezeichnet. *V.* Im Tagayasan-Pulver [Ausscheidungen in den Höhlungen eines Tagayasan oder Tettoboku genannten Holzes] (IWAKAWA, *Ar. Pth.* **65**, 317). Gewinnung aus Chrysarobin[1]) (Syst. No. 4865): TUTIN, CLEWER, *Soc.* **101**, 296; HESSE, *A.* **388**, 70; **413**, 364; FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 210. — *B.* Aus 4.5.2¹-Trioxy-2-methyl-anthrachinon (Aloeemodin) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), Eisessig und Phosphor (OESTERLE, *Ar.* **249**, 448). — Erweicht von 195° (unkorr.) an, F: 206° (unkorr.) (IWAKAWA), 206° (OE.), 204° (H., *A.* **388**, 72; EDER, *Ar.* **254**, 12), 202° (H., *A.* **413**, 365). Sehr leicht löslich in siedendem Acetanhydrid und Chloroform (H., *A.* **388**, 72). Löslichkeit in Alkalilauge: OE.; EDER; TUTIN, CLEWER, *Pr. chem. Soc.* **29**, 286; H., *A.* **413**, 365. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in konz. Essigsäure je nach den Bedingungen Chrysophansäure (FI., FA., GR.; H., *A.* **388**, 73) oder Chrysophansäurediacetat (H., *A.* **388**, 76). Gibt bei 4-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat außer Triacetylchrysophanhydranthron (Ergw. Bd. VI, S. 563) eine amorphe, bei 125° schmelzende Substanz (H., *A.* **309**, 63), die bei der Oxydation mit CrO_3 in konz. Essigsäure Chrysophansäurediacetat liefert (H., *A.* **388**, 74, 78). — Physiologisches Verhalten: IWAKAWA. — Die gelbe bis orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren braun (E.; H., *A.* **388**, 73).

4. Derivat eines η-Oxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-heptylens $C_{19}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_4H_6\cdot C_6H_5$ mit unbekannter Lage der Doppelbindung.

ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien-dibromid $C_{21}H_{21}O_3Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_4H_4Br_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien und 1 Mol Brom in Eisessig (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2695). Aus Anisalcinnamalaceton-tetrabromid (S. 582) bei der Einw. von siedendem Methanol (B., D.). — Nadeln (aus CS_2). F: 176—177,5°. Leicht löslich in siedendem Methanol, löslich in Petroläther, Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Pyridin ζ.x-Dibrom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien. — Liefert ein bei 181—182° schmelzendes Phenylhydrazon (B., D., *B.* **44**, 2700).

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***1-Oxy-anthrachinon, Erythro-oxyanthrachinon*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ *(S. 338)*. *B.* Aus Anthrachinon-arsinsäure-(1) (Syst. No. 2323) beim Erhitzen (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 85). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (HÜTTIG, *Ph. Ch.* **87**, 159), 193° (B.; PFEIFFER, *A.* **398**, 176). Löslichkeit in Wasser bei 18—19°: $1,6\times10^{-5}$ Mol/l (H.). Löslichkeit in Natronlauge: H. Absorptionsspektrum in Alkalilauge und in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* **46**, 86, 91. Dissoziationskonstante k (aus der Löslichkeit in Natronlauge berechnet) bei 18°: $3,2\times10^{-12}$ (H.). — Reduktion zu α-Oxy-anthranol (S. 577): Höchster Farbw., D. R. P. 242053; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 532; BAYER & Co., D. R. P. 301452; *C.* **1917** II, 715; *Frdl.* **13**, 392. Wird durch Sulfurylchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad zu 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon, bei Gegenwart von Jod zu 2.4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon chloriert (ULLMANN, D. R. P. 282494; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 426). Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol 1-Chlor-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 290879; *C.* **1916** I, 686; *Frdl.* **12**, 409). Bei der Einw. von 1 Mol bezw. 2 Mol Brom und Natriumacetat in Eisessig entstehen 4-Brom- bezw. 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon

[1]) Im Ergänzungswerk sind abweichend vom Hauptwerk alle Angaben, die sich auf die Droge Chrysarobin und auf die hieraus isolierten Stoffe unaufgeklärter Konstitution beziehen, bei Chrysarobin (Syst. No. 4865) zusammengefaßt.

(FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2185; Höchster Farbw., D. R. P. 293694; *C.* 1916 II, 533; *Frdl.* 12, 425). Gibt mit Natriumsulfid bei 125—150° 1-Oxy-2-mercapto-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* 1916 I, 397; *Frdl.* 12, 439). Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 251234, 251235; *C.* 1912 II, 1321; *Frdl.* 11, 612, 613; BAYER & Co., D. R. P. 235094; *C.* 1911 II, 116; *Frdl.* 10, 744.

Verbindung $C_{14}H_7O_3Cl_3Sn$. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon und 1,5 Mol Zinntetrachlorid in siedendem Benzol (PFEIFFER, *A.* 398, 176). — Braunstichig rotes Pulver mit $^1/_2$ Mol C_6H_6. Löslich in Methanol, Äthylalkohol, Aceton und Pyridin mit tiefgelber Farbe, schwer löslich in Benzol. Färbt sich beim Erhitzen dunkler, beim Aufbewahren an der Luft und bei der Einw. von Wasser gelb. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

1-Methoxy-anthrachinon, Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-methyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 339)*. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des 1-Oxy-anthrachinons mit Dimethylsulfat und wasserfreiem Natriumcarbonat auf 140° (Höchster Farbw., D. R. P. 242379; *C.* 1912 I, 301; *Frdl.* 10, 592). Aus der Natriumverbindung des 1-Oxy-anthrachinons und p-Toluolsulfonsäuremethylester bei 180° (H. F., D. R. P. 243649; *C.* 1912 I, 762; *Frdl.* 10, 591). Aus 1-Chlor-anthrachinon und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr bei 80° (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* 1911 I, 180; *Frdl.* 10, 592). — Gibt beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol auf 175—180° geringe Mengen des Monoxims (s. u.) (FREUND, ACHENBACH, *B.* 43. 3259).

1-Phenoxy-anthrachinon, Phenyl-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-phenyläther $C_{20}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$ *(S. 339)*. Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol bei 175—180° das Monoxim (s. u.) (FREUND, ACHENBACH, *B.* 43, 3259).

2-[Anthrachinonyl-(1)-oxy]-benzaldehyd, Salicylaldehyd-[anthrachinonyl-(1)]-äther $C_{21}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon beim Kochen mit Salicylaldehyd, Kaliumcarbonat, Kupferacetat und feinverteiltem Kupfer in Nitrobenzol (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* 45, 2261). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Anilin, Pyridin und heißem Eisessig, sehr wenig in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig + konz. Schwefelsäure 2-[Anthrachinonyl-(1)-oxy]-benzoesäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben. — Gibt ein bei 229° schmelzendes Phenylhydrazon.

Di-[anthrachinonyl-(1)]-äther $C_{28}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Nitro-anthrachinon beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat und Nitrobenzol auf 180—200° (AGFA, D. R. P. 283482; *C.* 1915 I, 1033, *Frdl.* 12, 430). — Fast farblose Nadeln (aus 1.2-Dichlor-benzol). F: oberhalb 330°. Schwer löslich in 1.2-Dichlor-benzol und Nitrobenzol, sonst unlöslich. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

Monoxim des 1-Methoxy-anthrachinons $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)(C{:}N\cdot OH)\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 1-Methoxy-anthrachinon und Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol bei 175—180° (FREUND, ACHENBACH, *B.* 43, 3259). — Ockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

Monoxim des 1-Phenoxy-anthrachinons $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)(C{:}N\cdot OH)\cdot C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenoxy-anthrachinon und Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Alkohol bei 175—180° (FREUND, ACHENBACH, *B.* 43, 3259). — Rostbraun (aus Essigsäure). Sintert bei 155°, F: 175°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol.

Monoxim des 2-[Anthrachinonyl-(1)-oxy]-benzaldehyds $C_{21}H_{13}O_4N = C_{21}H_{12}O_3({:}N\cdot OH)$. Gelbe Nadeln. F: 202—206° (Zers.) (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* 45, 2262). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in siedendem Alkohol. Löslich in alkoh. Kalilauge mit grüner Farbe.

4-Chlor-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot OH$ *(S. 340)*. *B.* Aus 4-Chlor-phenol und Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° bis 145°, neben 5′-Chlor-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (ULLMANN, D. R. P. 282493; *C.* 1915 I, 643; *Frdl.* 12, 427). Aus 5′-Chlor-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (U.). Aus 1-Oxy-anthrachinon und Sulfurylchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (U., D. R. P. 282494; *C.* 1915 I, 585; *Frdl.* 12, 426). — Nadeln (aus Pyridin). F: 194° (U.). Löslich in heißem Eisessig und heißem Toluol, schwer in Alkohol und Ligroin (U.). — Liefert mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100° Chinizarin-monomethyläther (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1145). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160° oder beim Kochen mit PCl_5 in o-Dichlorbenzol 1.4-Dichlor-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 290879; *C.* 1916 I, 686; *Frdl.* 12, 409).

4-Chlor-1-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methoxy-anthrachinon durch Chlorieren in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* 1911 I, 180; *Frdl.* 10, 593). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). — Bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure entsteht Chinizarin. Beim Erhitzen mit Natriummethylat, Natriumacetat und Kupferacetat in Methanol auf 120° bildet sich Chinizarindimethyläther. — Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure orange, in Oleum violettrot.

2.4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_3Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenol und Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° bis 145°, neben 3'.5'-Dichlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (ULLMANN, D. R. P. 282493; *C.* 1915 I, 643; *Frdl.* 12, 427). Aus 3'.5'-Dichlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) bei der Einw. von Schwefelsäure (U.). Aus 1-Oxy-anthrachinon und Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Jod in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (U., D. R. P. 282494; *C.* 1915 I, 585; *Frdl.* 12, 426). — Gelbe Nadeln. F: 242°. Leicht löslich in siedendem Toluol und siedendem Eisessig, sehr wenig in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin eine blauviolette Schmelze.

4-Brom-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot OH$ *(S. 341)*. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon und 1 Mol Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat in der Wärme (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2185; Höchster Farbw., D. R. P. 293694; *C.* 1916 II, 533; *Frdl.* 12, 425). Aus 5'-Brom-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat (ULLMANN, D. R. P. 282493; *C.* 1915 I, 643; *Frdl.* 12, 428). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197° (F., SCH.), 197—198° (H. F.). Löslich in Benzol und Eisessig (F., SCH.; U.), schwer löslich in Alkohol (F., SCH.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge und Natriumdisulfid das Natriumsalz des Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfids; beim Kochen mit Natriumdisulfid und verd. Alkohol entsteht das Natriumsalz des Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfids (F., SCH.). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin eine violette Schmelze (U.). — Das rote Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich (F., SCH.).

Methyläther, 4-Brom-1-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 341)*. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4-Brom-1-oxy-anthrachinons beim Kochen mit Dimethylsulfat (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2190). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger löslich in Alkohol.

2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_3Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot OH$ *(S. 341)*. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon, 2 Mol Brom und Natriumacetat in Eisessig in der Wärme (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2186; Höchster Farbw., D. R. P. 293694; *C.* 1916 II, 533; *Frdl.* 12, 425). — F: 235° (F., SCH.).

4-Nitro-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$ *(S. 341)*. Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 267° (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1144), 268° (GATTERMANN, *A.* 393, 163).

1-Mercapto-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-mercaptan $C_{14}H_8O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SH$ *(S. 341)*. *B.* Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) (S. 656) bei der Reduktion mit Natriumsulfid (FRIES, *B.* 45, 2971). Durch Reduktion von Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid mit Natriumsulfid und Alkali oder besser mit Traubenzucker in alkal. Lösung (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2176). Beim Kochen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfid und Schwefel in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 281102; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 440). Durch Reduktion von Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid oder Anthrachinon-sulfinsäure-(1) mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 292457; *C.* 1916 II, 42; *Frdl.* 13, 394). Man setzt diazotiertes 1-Amino-anthrachinon mit Kaliumäthylxanthogenat in Sodalösung in der Hitze um und verseift den Äthylxanthogensäure-anthrachinonyl-(1)-ester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (H. F., D. R. P. 241985; *C.* 1912 I, 300; *Frdl.* 10, 596). — Ziemlich leicht löslich in Eisessig (F., SCH.). — Oxydiert sich in feuchtem Zustand rasch zu Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid (F., SCH.; H. F.); die gleiche Reaktion erfolgt mit Kaliumferricyanid (GATTERMANN, *A.* 393, 138) und Eisenchlorid (ULLMANN, EISER, *B.* 49, 2164). Gibt bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Naphthalin Di-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (B. & Co., D. R. P. 254561; *C.* 1913 I, 356; *Frdl.* 11, 606); das Sulfid entsteht auch, wenn man die Natriumverbindung des 1-Mercapto-anthrachinons mit 1-Chlor-anthrachinon und Naphthalin bei Gegenwart von Kupferchlorür kocht (B. & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). 1-Mercapto-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Ammoniak im Rohr auf 100° eine Verbindung $C_{14}H_7ONS$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4284) (B. & Co., D. R. P. 216306; *C.* 1910 I, 69; *Frdl.* 9, 743). — Verwendung von 1-Mercapto-anthrachinon zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 226879, 226957, 235094, 254561, 274357; *C.* 1910 II, 1347; 1911 II, 116; 1913 I, 356; 1914 I,

2126; *Frdl.* 10, 742, 743, 744; 11, 606; 12, 441; Höchster Farbw., D. R. P. 249225, 253507, 262477; *C.* 1912 II, 400, 1996; 1913 II, 555; *Frdl.* 10, 740; 11, 610, 611; SANDER, D. R. P. 253983; *C.* 1913 I, 86; *Frdl.* 11, 680; J. ULLMANN, F. ULLMANN, *B.* 45, 833.

1-Methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{15}H_{10}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon beim Erwärmen mit Methylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 119, 138) oder beim Schütteln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIES, *B.* 45, 2972). Aus Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd beim Erwärmen mit Bromwasserstoff (F.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (F.). Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin (F.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) oder Wasserstoffperoxyd Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd (F.), mit CrO_3 in heißem Eisessig Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfon (G., *A.* 393, 138). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau (F.).

Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd $C_{15}H_{10}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) (S. 656) und Dimethylsulfat in alkoholisch-alkalischer Lösung (FRIES, *B.* 45, 2971). Aus Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) oder Wasserstoffperoxyd (F.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger löslich in Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoff in der Wärme Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid.

Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{15}H_{10}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid bei der Oxydation mit CrO_3 in heißem Eisessig (GATTERMANN, *A.* 393, 138). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 251°.

1-Äthylmercapto-anthrachinon, Äthyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon beim Erwärmen mit Äthylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 119, 139). Aus Äthyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd und Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2181). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 183° (G.).

Äthyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd $C_{16}H_{12}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung der Anthrachinon-sulfensäure-(1) (S. 656) und Diäthylsulfat in verd. Alkohol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2181). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol. — Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig entsteht Äthyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid.

Äthyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{16}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid bei der Oxydation mit CrO_3 in heißem Eisessig (GATTERMANN, *A.* 393, 139). — Hellgelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 210°.

1-[β-Brom-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{11}O_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon, überschüssigem Äthylenbromid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (GATTERMANN, *A.* 393, 141; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Vinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid.

1-Vinylmercapto-anthrachinon, Vinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 142). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. — Liefert mit Brom in Chloroform [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid.

1-[β-Chlor-vinylmercapto]-anthrachinon, [β-Chlor-vinyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_9O_2ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH{:}CHCl$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon, α.β-Dichlor-äthylen und Alkali in wäßrig-methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (GATTERMANN, *A.* 393, 147; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). — Rote Nadeln (aus Essigester). F: 174—175°.

1-Acetylenylmercapto-anthrachinon, Acetylenyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_8O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C{\vdots}CH$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 142). Aus 1-Mercapto-anthrachinon, überschüssigem α.β-Dichlor-äthylen und Alkali in wäßrig-methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (G., *A.* 393, 143; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). — Goldgelbe Nadeln oder Tafeln (aus Benzol oder Essigester). F: 198—199° (G.).

1-Phenylmercapto-anthrachinon, Phenyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_5$ *(S. 342)*. *B.* Aus Anthrachinonyl-(1)-schwefelchlorid beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2181).

1-o-Tolylmercapto-anthrachinon, o-Tolyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 342)*. Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 216° (GATTERMANN, *A.* 393, 183).

1-p-Tolylmercapto-anthrachinon, p-Tolyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 342)*. F: 225° (GATTERMANN, *A.* 393, 184). — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat bei 20—25° einen gelben Farbstoff (BASF, D. R. P. 251709; *C.* 1912 II, 1506; *Frdl.* 11, 601).

1-Benzylmercapto-anthrachinon, Benzyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon beim Erwärmen mit Benzylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 119, 139; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 241° (G.).

Benzyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{21}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Erhitzen mit CrO_3 in Eisessig (GATTERMANN, *A.* 393, 138, 139). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 231°.

1-[2-Nitro-benzylmercapto]-anthrachinon, [2-Nitro-benzyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Mercapto-anthrachinons und 2-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2180). — Orangerote Nadeln. F: 251°. Löslich in Nitrobenzol, Eisessig und Xylol.

1-[4-Nitro-benzylmercapto]-anthrachinon, [4-Nitro-benzyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Mercapto-anthrachinons und 4-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2179). — Orangefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 243°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol.

1-[β-Oxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Oxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Verseifen von [β-Acetoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid mit siedender Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 144). — Orangerote Nadeln (aus Toluol). F: 178°.

1-[β-Äthoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Äthoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{16}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 130° (GATTERMANN, *A.* 393, 145). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

1-[β-Acetoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Acetoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Kochen mit Eisessig, Acetanhydrid und Kaliumacetat (GATTERMANN, *A.* 393, 144). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

α.β-Bis-[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-äthan, Dithioäthylenglykol-di-[anthrachinonyl-(1)-äther] $C_{30}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2 Mol 1-Mercapto-anthrachinon und 1 Mol Äthylenbromid in wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 120, 139; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 350° (G.).

Disulfon des Dithioäthylenglykol-di-[anthrachinonyl-(1)-äthers] $C_{30}H_{18}O_8S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Dithioäthylenglykol-di-[anthrachinonyl-(1)-äther] beim Erhitzen mit CrO_3 in Eisessig (GATTERMANN, *A.* 393, 139). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 185°.

α.β-Bis-[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-äthylen, Di-[anthrachinonyl-(1)-äther] des Äthendithiols-(1.2) $C_{30}H_{16}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH:CH \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon, α.β-Dichlor-äthylen und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (GATTERMANN, *A.* 393, 143, 147; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 150° (G., *A.* 393, 148). — Dunkelrote Blätter (aus Nitrotoluol). F: 341° (G.).

1-[2-Oxy-naphthyl-(1)-mercapto]-anthrachinon, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{24}H_{14}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfensäure-(1) (S. 663) oder [Anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid mit β-Naphthol (FRIES, *B.* 45, 2972). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 254°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner, in Alkalilauge mit rotbrauner Farbe.

1-[2.4-Dioxy-phenylmercapto]-anthrachinon, [2.4-Dioxy-phenyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid und Resorcin in siedendem Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2180). —

Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). Grünliche Nadeln mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig); gibt die Essigsäure bei ca. 130° ab und schmilzt dann bei 232°. — Löslich in Sodalösung und Natronlauge mit brauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit bräunlichvioletter Farbe.

1-[α.β-Dibrom-äthylmercapto]-anthrachinon, [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_2Br_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Vinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid und Brom in Chloroform (GATTERMANN, *A.* **393**, **142**). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 160°. — Gibt beim Erhitzen mit absol. Methanol [α.β-Dimethoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (G., *A.* **393**, **145**). Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge je nach den Reaktionsbedingungen Acetylenyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid oder Äthoxyvinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (G., *A.* **393**, **142**, **146**). Beim Kochen mit methylalkoholischer, wenig Wasser enthaltender Kalilauge erhält man Methoxyvinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (G., *A.* **393**, **146**).

1-Methoxyvinylmercapto-anthrachinon, Methoxyvinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{12}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_2H_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Kochen mit methylalkoholischer, wenig Wasser enthaltender Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, **146**). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 215°.

1-Äthoxyvinylmercapto-anthrachinon, Äthoxyvinyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{14}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_2H_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Kochen mit alkoholischer, wenig Wasser enthaltender Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, **146**). — Dunkelrote Blätter (aus Alkohol). F: 197—198°.

1-[α.β-Dimethoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [α.β-Dimethoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{16}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Erhitzen mit absol. Methanol (GATTERMANN, *A.* **393**, **145**). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 156°.

1-[α.β-Diäthoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [α.β-Diäthoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{20}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid beim Erhitzen mit absol. Alkohol (GATTERMANN, *A.* **393**, **146**). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

Di-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{28}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit trithiokohlensaurem Natrium in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 605). Aus 1-Mercapto-anthrachinon in siedendem Naphthalin bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (B. & Co., D. R. P. 254561; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 606). Beim Kochen der Natriumverbindung des 1-Mercapto-anthrachinons mit 1-Chlor-anthrachinon und Naphthalin bei Gegenwart von Kupferchlorür (B. & Co., D. R. P. 274357; *C.* **1914** I, 2126; *Frdl.* **12**, 441). — Orangefarbene Krystalle. — Liefert beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 150° einen gelben Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 252530; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 608). Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb (B. & Co.). — Löst sich in Pyridin mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in rauchender Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe (B. & Co.).

Thiocarbamidsäure-S-[anthrachinonyl-(1)]-ester (?) $C_{15}H_9O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$(?). *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) und Thioharnstoff in siedender wäßriger Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 239762; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 595). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). — Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht 1-Mercapto-anthrachinon.

1-Rhodan-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-rhodanid $C_{15}H_7O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CN$ (*S. 342*). *B.* {Aus diazotiertem 1-Amino-anthrachinon ... (BAYER & Co., ... *C.* **1909** I, 703}; *Frdl.* **9**, 700; GATTERMANN, *A.* **393**, **136**). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 241°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,9) im Rohr auf 130° (G., *A.* **393**, **192**) oder mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140° (B. & Co., D. R. P. 217688; *C.* **1910** I, 590; *Frdl.* **9**, 745) eine Verbindung $C_{14}H_7ONS$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4284).

S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{16}H_{10}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon und Chloressigsäure beim Erhitzen in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, **140**). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 250°. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 145—150° eine Verbindung $C_{15}H_8OS$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2469) (G., *A.* **393**, **190**).

S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäureäthylester $C_{18}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, **140**). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 148°.

Anthrachinonyl-(1)-sulfoxydessigsäure $C_{16}H_{10}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure auf S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 140). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 240°.

Anthrachinonyl-(1)-sulfoxydessigsäureäthylester $C_{18}H_{14}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme alkoholische Lösung der [Anthrachinonyl-(1)]-sulfoxydessigsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 141). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

a-**[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetessigsäureäthylester** $C_{20}H_{16}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid in Chloroform in der Wärme (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure oder bei der Einw. von konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{17}H_{10}O_2S$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2485).

$CH_3 \cdot CO \cdot C$——S, C, CO (Strukturformel)

Anthrachinon-sulfensäure-(1), Anthrachinonyl-(1)-schwefelhydroxyd $C_{14}H_8O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot OH$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1)-methylester beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FRIES, *B.* **45**, 2970). — Rote Nadeln (aus Aceton + Wasser). Beginnt beim Erhitzen unterhalb 100° Wasser abzuspalten, färbt sich schließlich hellgelb und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzin und Äther. — Liefert in alkal. Lösung bei der Einw. von Luft oder Kaliumferricyanid Anthrachinon-sulfinsäure-(1) (F.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfid in alkal. Lösung 1-Mercapto-anthrachinon (F.). Beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure in Eisessig entsteht Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid (F., SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1203). Beim Kochen mit Eisessig erhält man Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid und Anthrachinon-sulfinsäure-(1) (F.). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff erhält man Anthrachinonyl-(1)-schwefelchlorid bezw. -schwefelbromid (F.). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Methanol Anthrachinon-sulfensäure-(1)-methylester, beim Schütteln mit Dimethylsulfat in alkoholisch-alkalischer Lösung Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd (F.). Beim Erhitzen mit β-Naphthol erhält man [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (F.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (F.). — Die krystallisierten Salze sind schwarz; die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit blauer, in absol. Alkohol mit grüner Farbe (F.).

Anthrachinon-sulfensäure-(1)-methylester, Methylester des Anthrachinonyl-(1)-schwefelhydroxyds $C_{15}H_{10}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(1)-schwefelchlorid oder -schwefelbromid beim Kochen mit Methanol (FRIES, *B.* **45**, 2969). Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Methanol (F., *B.* **45**, 2971). — Orangerote Nadeln (aus Methanol). F: 189°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin und Äther. — Liefert bei der Einw. von siedendem Eisessig Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid, Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfoxyd und Anthrachinon-sulfinsäure-(1). Wird durch Alkalien zu Anthrachinon-sulfensäure-(1) verseift. Bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren erhält man die [Anthrachinonyl-(1)]-schwefelhalogenide. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

Anthrachinon-sulfensäure-(1)-äthylester, Äthylester des [Anthrachinonyl-(1)]-schwefelhydroxyds $C_{16}H_{12}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(1)]-schwefelchlorid oder -schwefelbromid beim Kochen mit Alkohol (FRIES, *B.* **45**, 2969). Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) beim Erhitzen mit Diäthylsulfat in Alkohol (F., SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2181). — Rote Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Benzin, schwer in Äther.

Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{28}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon bei der Einw. von Natriumsulfid und Schwefel in siedendem verdünntem Alkohol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2176; BAYER & Co., D. R. P. 204772; *C.* **1909** I, 601; *Frdl.* **9**, 702; vgl. B. & Co., D. R. P. 206536; *Frdl.* **9**, 703). Aus 1-Chlor-anthrachinon und Kaliumthiobenzoat in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, JUNGHANS, *A.* **399**, 352). Aus 1-Mercapto-anthrachinon bei der Oxydation in alkal. Lösung mit Luft oder Kaliumferricyanid (GATTERMANN, *A.* **393**, 138) oder in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2164). Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) oder Anthrachinon-sulfinsäure-(1) in Eisessig durch Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure (F., SCH., *B.* **47**, 1200, 1203). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 359° (U., J.; U., EI.). Löslich in Nitrobenzol und Pyridin, sonst sehr wenig löslich (U., J.; FRIES, *B.* **45**, 2967 Anm.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid und Alkali oder besser mit Traubenzucker und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad 1-Mercapto-anthrachinon (F., SCH., *B.* **52**, 2176). Gibt mit Chlor in Chloroform Anthrachinonyl-(1)-schwefelchlorid; reagiert analog mit Brom (F.).

Anthrachinonyl - (1) - chlormercaptan, Anthrachinonyl - (1) - schwefelchlorid $C_{14}H_7O_2ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung von Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid (FRIES, *B.* **45**, 2968; Höchster Farbw., D. R. P. 277439; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 443). — Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 224° (F.; H. F.). Leichter löslich als das entsprechende Bromid (F.; H. F.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe (F.). Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser 1-Phenylmercapto-anthrachinon (F., SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2181).

Anthrachinonyl - (1) - brommercaptan, Anthrachinonyl - (1) - schwefelbromid $C_{14}H_7O_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SBr$. *B.* Aus Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid und Brom in siedendem Chloroform (FRIES, *B.* **45**, 2967; Höchster Farbw., D. R. P. 277439; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 443). Aus Anthrachinon-sulfinsäure-(1) und Bromwasserstoff in Eisessig (F., SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1199). — Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 214° (F.; H. F.). Mäßig löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzin, Äther, kaltem Methanol und kaltem Alkohol (F.; H. F.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Bromwasserstoff (F.). Beim Erwärmen der tiefgrünen Lösung in konz. Schwefelsäure erhält man Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid, Anthrachinon-sulfensäure-(1) und andere Produkte (F.). Liefert bei längerer Einw. von wäßr. Alkalilauge Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid und Anthrachinon-sulfinsäure-(1); beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht außerdem Anthrachinon-sulfensäure-(1) (F.). Gibt in Chloroform bei der Einw. von alkoh. Ammoniak Anthrachinonyl-(1)-schwefelamid; reagiert analog mit Anilin (F., SCH., *B.* **52**, 2177). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin erhält man [4-Dimethylamino-phenyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (F., SCH.). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol erhält man die entsprechenden Ester der Anthrachinon-sulfensäure-(1) (F.). Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 110° [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (F.), beim Kochen mit Resorcin in Eisessig [2.4-Dioxy-phenyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid (F., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit Natrium-acetessigester in Chloroform α-[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetessigsäureäthylester (F., SCH.).

S - [Anthrachinonyl - (1)] - thiohydroxylamin, Anthrachinonyl - (1) - schwefelamid $C_{14}H_9O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid in Chloroform beim Schütteln mit alkoh. Ammoniak (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2177). — Orangefarbene Nadeln. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, löslich in Benzol. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{14}H_7ONS$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4284).

5-Chlor-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[5-chlor-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{15}H_9O_2ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-1-rhodan-anthrachinon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und nachfolgenden Erwärmen mit Methylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 119, 170). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 228°.

5 - Chlor - 1 - rhodan - anthrachinon, [5 - Chlor - anthrachinonyl - (1)] - rhodanid $C_{15}H_6O_2NClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 5-Chlor-1-amino-anthrachinon durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid und nachfolgendes Verkochen (GATTERMANN, *A.* **393**, 134, 170). — Goldgelbe Nadeln (aus o-Nitro-toluol). F: 287°.

S-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{16}H_9O_4ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-1-rhodan-anthrachinon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und nachfolgenden Umsetzen mit Chloressigsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 120, 170). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 278°.

Bis - [5 - chlor - anthrachinonyl - (1)] - disulfid $C_{28}H_{12}O_4Cl_2S_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus 5-Chlor-1-rhodan-anthrachinon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und nachfolgender Oxydation mit Luft oder Kaliumferricyanid (GATTERMANN, *A.* **393**, 170). — Gelbbraune Nädelchen (aus o-Nitro-toluol). F: oberhalb 360°.

Anthrachinonyl - (1) - selenmercaptan $C_{14}H_8O_2Se = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SeH$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Chlor-anthrachinon mit Kaliumselenid in verd. Alkohol auf 80°, neben Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid (BAYER & Co., D. R. P. 264941; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1130). Bei gelindem Erwärmen von [Anthrachinonyl-(1)]-selencyanid mit alkoh. Kalilauge unter Luftausschluß (B. & Co., D. R. P. 264940; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1129). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig). F: 212°. — Beim Aufbewahren der alkal. Lösung an der Luft erhält man Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid. Löslich in alkoh. Kalilauge mit grüner Farbe. Färbt Wolle orangerot.

Anthrachinonyl-(1)-selencyanid $C_{15}H_7O_2NSe = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot Se\cdot CN$. *B.* Man erwärmt diazotiertes 1-Amino-anthrachinon mit Kaliumselencyanid in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 256667, 264139; *C.* **1913** I, 973; II, 1180; *Frdl.* **11**, 1128, 1130). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 249°. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge unter Luftausschluß Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan (B. & Co., D. R. P. 264940; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1129). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 120° bis 160° eine Verbindung $C_{14}H_7ONSe$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4284) (B. & Co., D. R. P. 264139).

Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid $C_{28}H_{14}O_4Se_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Luft auf [Anthrachinonyl-(1)]-selenmercaptan in alkoholisch-alkalischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 264940; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1129). Aus 1-Chlor-anthrachinon beim Erwärmen mit Kaliumselenid in verd. Alkohol auf 80°, neben Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan (B. & Co., D. R. P. 264941; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1130). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Ist bis 300° nicht geschmolzen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

2. ***2-Oxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ *(S. 342)*. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Natriumsulfit, Ätzkalk, Salpeter und Wasser unter Druck auf ca. 190° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Luft (BAYER & Co., D. R. P. 249368; *C.* **1912** II, 466; *Frdl.* **11**, 586). — Löslichkeit in Wasser bei 18—19°: $4,8\times10^{-6}$ Mol/l; Löslichkeit in wäßr. Ammoniak: HÜTTIG, *Ph. Ch.* **87**, 162. Absorptionsspektrum in Alkalilauge und in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* **46**, 87, 90. Dissoziationskonstante k (aus der Löslichkeit in Ammoniak berechnet) bei 18°: $2,4\times10^{-8}$ (H.). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 235094; *C.* **1911** II, 116; *Frdl.* **10**, 744; Höchster Farbw., D. R. P. 251234, 251235; *C.* **1912** II, 1321; *Frdl.* **11**, 612, 613.

2-Methoxy-anthrachinon, Methyl-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 343)*. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592). Beim Kochen von 2-Nitro-anthrachinon mit methylalkoholischer Kalilauge (SCHOLL, EBERLE, *M.* **32**, 1041). Zur Bildung aus 2-Oxy-anthrachinon und Dimethylsulfat vgl. BENESCH, *M.* **32**, 449. — Gibt mit siedender Salpetersäure (D: 1,37) 1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon und x-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (B.). — Die Lösung in Aceton wird auf Zusatz einiger Tropfen verd. Natronlauge schwach karmoisinrot, bei längerem Kochen braunrot (SCH., E.).

Di-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{28}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Der Artikel des *Hptw.*, *S. 344*, ist zu streichen.

1-Chlor-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot OH$ *(S. 344)*. Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: WEDEKIND & Co., D. R. P. 257832, 293970, 297079; *C.* **1913** I, 1375; **1916** II, 621; **1917** I, 835; *Frdl.* **11**, 660; **13**, 439, 435.

x.x-Dibrom-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_3Br_2$ *(S. 345)*. Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: WEDEKIND & Co., D. R. P. 265647, 269215, 297079; *C.* **1913** II, 1531; **1914** I, 438; **1917** I, 835; *Frdl.* **11**, 661, 662; **13**, 435.

1-Jod-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_3I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 1-Amino-2-methoxy-anthrachinon und Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure erst bei Zimmertemperatur, dann in der Siedehitze (BENESCH, *M.* **32**, 451). — Braune Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 265°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 360° 2.2'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(1.1').

x-Jod-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_3I$. *B.* Aus diazotiertem x-Amino-2-methoxy-anthrachinon und Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure erst bei Zimmertemperatur, dann in der Siedehitze (BENESCH, *M.* **32**, 452). — Braune Krystalle. F: 210—212°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver im CO_2-Strom auf 360° sehr geringe Mengen eines 2.2'-Dimethoxy-dianthrachinonyls-(x.x').

1-Nitro-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Man löst 2-Oxy-anthrachinon in konz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen, versetzt dann unter Eiskühlung mit Salpeterschwefelsäure und bewahrt das Reaktionsgemisch über Nacht in der Kälte auf (GEHRINGER, Dissertation [Freiburg 1911], S. 10). — Schmilzt (nach dem Trocknen bei 110°) bei 257° (G.). — Liefert bei der Reduktion mit alkal. Traubenzucker-Lösung 1-Amino-2-oxy-anthrachinon (G.). Liefert beim Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferpulver 3.4;5.6-Diphthalyl-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4299) (Höchster Farb-

werke, D. R. P. 266946; *C.* 1913 II, 1907; *Frdl.* 11, 656). Liefert beim Erhitzen mit Soda oder Calciumoxyd auf 300—310° einen Küpenfarbstoff (H. F., D. R. P. 293660; *C.* 1916 II, 621; *Frdl.* 13, 441). Färbt Wolle orangefarben (G.).

1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 345)*. *B.* Aus 2-Methoxy-anthrachinon und siedender Salpetersäure (D: 1,37), neben x-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (BENESCH, *M.* 32, 449). — Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 271°. Schwer löslich in Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser 1-Amino-2-methoxy-anthrachinon.

x-Nitro-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_5N$. *B.* Aus 2-Methoxy-anthrachinon und siedender Salpetersäure (D: 1,37), neben 1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (BENESCH, *M.* 32, 449). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 225°. Leicht löslich in Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser x-Amino-2-methoxy-anthrachinon.

2 - Mercapto - anthrachinon, Anthrachinonyl - (2) - mercaptan $C_{14}H_8O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SH$ *(S. 346)*. *B.* Aus Äthylxanthogensäure-[anthrachinonyl-(2)-ester] bei der Einw. von Alkalilauge (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2174; Höchster Farbw., D. R. P. 241985, 249225; *C.* 1912 I, 300; II, 400; *Frdl.* 10, 597, 741). Aus Di-[anthrachinonyl-(2)]-disulfid durch Reduktion mit Natriumsulfit oder $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung und Einleiten von Luft in das Reaktionsgemisch bis zum Farbumschlag nach Rotviolett (BASF, D. R. P. 247412; *C.* 1912 II, 166; *Frdl.* 11, 602). Beim Erwärmen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Natriumsulfid und Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 281102; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 440). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206° (GATTERMANN, *A.* 393, 150). — Liefert beim Erhitzen auf 320°, besonders leicht in Gegenwart von Kupfer, Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid (B. & Co., D. R. P. 254561; *C.* 1913 I, 356; *Frdl.* 11, 606). Oxydiert sich leicht zu Di-[anthrachinonyl-(2)]-disulfid (H. F., D. R. P. 241985; *C.* 1912 I, 300; *Frdl.* 10, 597; vgl. GATTERMANN, *A.* 393, 150). Gibt mit Chlor in Chloroform Anthrachinonyl-(2)-schwefelchlorid (F., SCH.). Die Natriumverbindung des 2-Mercapto-anthrachinons liefert beim Kochen mit 1-Chlor-anthrachinon, Naphthalin und Kupferchlorür [Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid (B. & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 226879, 235094; *C.* 1910 II, 1347; 1911 II, 116; *Frdl.* 10, 743, 744; H. F., D. R. P. 249225, 253507; *C.* 1912 II, 400, 1996; *Frdl.* 10, 740; 11, 610; BASF, D. R. P. 269850; *C.* 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 706. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (H. F., D. R. P. 241985).

2-Methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{15}H_{10}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon, Methylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Wärme (GATTERMANN, *A.* 393, 119, 150). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162°.

Methyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{15}H_{10}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methylmercapto-anthrachinon durch Oxydation mit CrO_3 in heißem Eisessig (GATTERMANN, *A.* 393, 138, 150). — Hellgelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 230°.

2-Äthylmercapto-anthrachinon, Äthyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon, Äthylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Wärme (GATTERMANN, *A.* 393, 119, 151). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

Äthyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{16}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-anthrachinon durch Oxydation mit CrO_3 in heißem Eisessig (GATTERMANN, *A.* 393, 138, 151). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 154°.

2-[β-Brom-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{16}H_{11}O_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon beim Erwärmen mit überschüssigem Äthylenbromid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 153; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* 1912 II, 400; *Frdl.* 10, 740). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 172° (G.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Vinyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid (G.). Mit Alkohol im Rohr bei 130° entsteht 2-[β-Äthoxy-äthylmercapto]-anthrachinon.

2-Vinylmercapto-anthrachinon, Vinyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 153). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°.

2-Allylmercapto-anthrachinon, Allyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{17}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon, Allylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Wärme (GATTERMANN, *A.* 393, 119, 151). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

Allyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{17}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Allyl-mercapto-anthrachinon durch Oxydation mit CrO_3 in heißem Eisessig (GATTERMANN, *A.* **393**, 138, 151). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

2-Phenylmercapto-anthrachinon, Phenyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{20}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[4-Phenylmercapto-benzoyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 270° (SCHOLL, HEUSSER, *B.* **44**, 1236 Anm.). — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rote Lösung.

2-p-Tolylmercapto-anthrachinon, p-Tolyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon und einem Alkalisalz des 4-Mercapto-toluols (BASF, D. R. P. 251709; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 601). — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat bei 20—25° einen gelben Farbstoff.

2-Benzylmercapto-anthrachinon, Benzyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon, Benzylhalogenid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Wärme (GATTERMANN, *A.* **393**, 119, 151; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* **1912** II, 400; *Frdl.* **10**, 740). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (G.).

Benzyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{21}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzylmercapto-anthrachinon durch Oxydation mit CrO_3 in heißem Eisessig (GATTERMANN, *A.* **393**, 138, 151). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 212°.

2-[β-Oxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Oxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus [β-Acetoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid beim Kochen mit Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 144, 154). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 137°.

2-[β-Äthoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Äthoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{18}H_{16}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 130° (GATTERMANN, *A.* **393**, 145, 154). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

2-[β-Acetoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Acetoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{18}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid beim Kochen mit Eisessig, Acetanhydrid und Kaliumacetat (GATTERMANN, *A.* **393**, 144, 154). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 128°.

α.β-Bis-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-äthan, Dithioäthylenglykol-di-[anthrachinonyl-(2)-äther] $C_{30}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2 Mol 2-Mercapto-anthrachinon, 1 Mol Äthylenbromid und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 120, 151; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 249225; *C.* **1912** II, 400; *Frdl.* **10**, 740). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 302°.

α.β-Bis-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-äthylen, Di-[anthrachinonyl-(2)-äther] des Äthendithiols-(1.2) $C_{30}H_{16}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH:CH \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid beim Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 150° (GATTERMANN, *A.* **393**, 155). — Rote Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 323°.

[2.5-Dioxy-phenyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{20}H_{12}O_6S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man erwärmt äquivalente Mengen von Chinon und dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfinsäure-(2) in Eisessig mit verd. Salzsäure 10 Minuten auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **50**, 954). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Das Natriumsalz ist in Wasser mit grüner Farbe löslich.

2-[α.β-Dibrom-äthylmercapto]-anthrachinon, [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_2Br_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2-Vinylmercapto-anthrachinon und Brom in Chloroform (GATTERMANN, *A.* **393**, 154). — Gelbe Tafeln (aus Benzol und Ligroin). F: 133,5°.

2-[α.β-Diäthoxy-äthylmercapto]-anthrachinon, [α.β-Diäthoxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{20}H_{20}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 130° (GATTERMANN, *A.* **393**, 155). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

2-Acetonylmercapto-anthrachinon, Acetonyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{17}H_{12}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-schwefelchlorid beim Kochen mit Aceton (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2174; Höchster Farbw., D. R. P. 277439; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 444). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 165° (F., SCH.; H. F.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol (F., SCH.). Unverändert löslich in alkoh. Kalilauge (F., SCH.). Die Lösung in Schwefelsäure ist dunkelrot (F., SCH.).

[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{28}H_{14}O_4S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2S$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1-Mercapto-anthrachinon und 2-Mercapto-anthrachinon auf 320° (BAYER & Co., D. R. P. 254561; *C.* 1913 I, 356; *Frdl.* 11, 606). Aus der Natriumverbindung des 2-Mercapto-anthrachinons beim Kochen mit 1-Chlor-anthrachinon und Naphthalin in Gegenwart von Kupferchlorür (B. & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). — Gelbe Blättchen. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150—160° einen gelblichgrünen Küpenfarbstoff und Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid (B. & Co., D. R. P. 252530; *C.* 1912 II, 1793; *Frdl.* 11, 608). — Färbt Baumwolle aus der Küpe schwefelgelb. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner, in Schwefelsäuremonohydrat mit blauer Farbe.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{28}H_{14}O_4S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2S$. Ist im *Hptw. Bd. XI, S. 338* bei Anthrachinon-sulfonsäure-(2) abgehandelt. — *B.* Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid entsteht beim Erhitzen von 2-Mercapto-anthrachinon auf 320°, rasch in Gegenwart von Kupferpulver; entsteht auch beim Erhitzen der Salze dieses Mercaptans (BAYER & Co., D. R. P. 254561; *C.* 1913 I, 356; *Frdl.* 11, 606). Aus dem Natriumsalz des 2-Mercapto-anthrachinons und 2-Chlor-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). Aus 2-Chlor-anthrachinon beim Kochen mit äthylxanthogensaurem Kalium in Amylalkohol (ULLMANN-GOLDBERG, D. R. P. 255591; *C.* 1913 I, 480; *Frdl.* 11, 604) in Gegenwart von Kupferpulver (PERKIN, SEWELL, *Soc.* 123, 3037 Anm. 2). Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150—160°, neben anderen Produkten (B. & Co., D. R. P. 252530; *C.* 1912 II, 1793; *Frdl.* 11, 608). — F: 290,5° bis 291° (P., S., *Soc.* 123, 3038). Leicht löslich in siedendem Benzol und siedendem Xylol (U.-G.). — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb (U.-G.; B. & Co.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (U.-G.; B. & Co.), in rauchender Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe (B. & Co.).

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfoxyd $C_{28}H_{14}O_5S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2SO$. Ist im *Hptw. Bd. XI, S. 338* bei Anthrachinon-sulfonsäure-(2) abgehandelt.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfon $C_{28}H_{14}O_6S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2SO_2$. Ist im *Hptw. Bd. XI, S. 338* bei Anthrachinon-sulfonsäure-(2) abgehandelt.

2-Rhodan-anthrachinon, Anthrachinonyl-(2)-rhodanid $C_{15}H_7O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CN$ *(S. 346)*. Zur Bildung aus diazotiertem 2-Amino-anthrachinon vgl. GATTERMANN, *A.* 393, 148. — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol + Alkohol). F: 205° (G.). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 2-Mercapto-anthrachinon (G.). Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 250° einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle bronzebraun färbt (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 241631; *C.* 1912 I, 179; *Frdl.* 10, 689).

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[anthrachinonyl-(2)-ester], Äthylxanthogensäure-[anthrachinonyl-(2)-ester] $C_{17}H_{12}O_3S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) und äthylxanthogensaurem Kalium in Gegenwart von Natriumacetat (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2173). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 151°. — Gibt bei der Einw. von Alkalilauge 2-Mercapto-anthrachinon (F., SCH.; Höchster Farbw., D. R. P. 241985, 249225; *C.* 1912 I, 300; II, 400; *Frdl.* 10, 597, 741).

S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{16}H_{10}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon und Chloressigsäure beim Erhitzen in alkalischer Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 140, 152). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 202°.

S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäuremethylester $C_{17}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (GATTERMANN, *A.* 393, 152). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester $C_{18}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure mit alkoh. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* 393, 140, 152). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

Anthrachinonyl-(2)-sulfoxydessigsäure $C_{16}H_{10}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure auf S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure (GATTERMANN, *A.* 393, 140, 152). — Hellgelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 247°.

Anthrachinonyl-(2)-sulfoxydessigsäureäthylester $C_{18}H_{14}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme alkoholische Lösung von Anthrachinonyl-(2)-sulfoxydessigsäure (GATTERMANN, *A.* 393, 141, 152). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 215°.

Anthrachinon-sulfensäure-(2)-anhydrid, Di-[anthrachinonyl-(2)-schwefel]-oxyd $C_{28}H_{14}O_5S_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S]_2O$. *B.* Beim Schütteln von Anthrachinonyl-(2)-schwefel-

chlorid in Chloroform mit Wasser (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2175). Beim Kochen von Anthrachinonyl-(2)-schwefelchlorid mit Alkohol (F., SCH.). — Krystallwarzen (aus Xylol). F: 260° (Zers.). Leicht löslich in Xylol, schwer in Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkohol. — Löslich in heißer alkoholischer Kalilauge mit kirschroter Farbe.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-disulfid $C_{28}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Mercapto-anthrachinon und Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 150). Aus Bis-[4-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-disulfid oder 4'-Mercapto-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150° (BASF, D. R. P. 247412; *C.* 1912 II, 166; *Frdl.* 11, 603, 604). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 257° (G.).

Anthrachinonyl-(2)-chlormercaptan, Anthrachinonyl-(2)-schwefelchlorid $C_{14}H_7O_2ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 2-Mercapto-anthrachinon in Chloroform (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2174; Höchster Farbw., D. R. P. 277439; *C.* 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 444). — Gelbe Prismen. F: 136° (F., SCH.; H. F.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzin (F., SCH.). — Gibt in Chloroform beim Schütteln mit Wasser oder beim Kochen mit Alkohol Anthrachinonsulfensäure-(2)-anhydrid (F., SCH.). Liefert beim Kochen mit Aceton Acetonyl-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid (F., SCH.; H. F.). Bei der Einw. von Anilin in Chloroform oder Benzol erhält man N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-(2)]-thiohydroxylamin (F., SCH.). — Löslich in siedender alkoholischer Kalilauge mit kirschroter Farbe (Bildung der Sulfensäure?) (F., SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (H. F.).

Anthrachinonyl-(2)-brommercaptan, Anthrachinonyl-(2)-schwefelbromid $C_{14}H_7O_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SBr$. *B.* Aus Di-[anthrachinonyl-(2)]-disulfid und Brom (Höchster Farbwerke, D. R. P. 277439; *C.* 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 444). — Gelbes krystallinisches Pulver. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bromwasserstoff-Entwicklung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Anthrachinonyl-(2)-selenmercaptan $C_{14}H_8O_2Se = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SeH$. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon beim Kochen mit Natriumselenid in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 264941; *C.* 1913 II, 1351; *Frdl.* 11, 1130). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Pyridin). — Wird von konz. Salpetersäure oxydiert. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

3. ***2-Oxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_3$ = [Strukturformel: CO·CO, ·OH] *(S. 346)*.
Liefert bei der Einw. von 70% SO_3 enthaltender Schwefelsäure bei 35—40° 2-Oxy-phenanthrenchinon-sulfonsäure-(x) (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* 109, 620).

5-Nitro-2-oxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_5N = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot OH$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 348)* als 5-Nitro-4-oxy-phenanthrenchinon aufgeführten Verbindung zu (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 281; J. SCHMIDT, Priv.-Mitt.).

4. ***3-Oxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_3$ = [Strukturformel: CO·CO, OH].

3-Methylsulfon-phenanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_4S = (O:)_2C_{14}H_7\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-phenanthryl-(3)-sulfid bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig (FIELD, *Soc.* 107, 1215). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 280—282° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

5. ***4-Oxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_3$ = [Strukturformel: CO·CO, OH]. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 4-Amino-phenanthrenchinon (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* 44, 744). — Rotes Pulver. F: ca. 285°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Methanol, Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungrüner Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist dunkelgrün.

4-Acetoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{10}O_4 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-phenanthrenchinon mit Acetanhydrid (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* 44, 745). — Braune Krystalle. F: 188—189°.

4-Oxy-phenanthrenchinon-monosemicarbazon $C_{15}H_{11}O_3N_3 = O:C_{14}H_7(OH):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Bräunlich hellrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 258° (Zers.) (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* 44, 745).

5-Nitro-4-oxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_5N = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot OH$ *(S. 348)*. Ist als 5-Nitro-2-oxy-phenanthrenchinon erkannt worden (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455**, 281; J. SCHMIDT, Priv.-Mitt.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$.

1. ***4-Oxy-1-methyl-anthrachinon, 4-Methyl-erythrooxyanthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ *(S. 349)*. *B.* Aus 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, W. SCHMIDT, *B.* **52**, 2103; U., D. R. P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **12**, 429). Aus 4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 100° (O. FISCHER, SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 207). — Gelbe bis rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175° bis 176° (F., S.), 175° (korr.) (U., SCH.). Löslich in Eisessig, Benzol, Toluol und warmem Ligroin (U., SCH.). — Liefert bei 24-stdg. Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) 2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* **47**, 466; F., SCHWECKENDIEK, *B.* **47**, 1576). — Löslich in Alkalien mit blutroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (U., SCH.).

4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(vgl. S. 349)*[1]. *B.* Aus 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 100° (O. FISCHER, SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 206). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 128°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. — Wird beim Aufbewahren am Licht dunkelrotgelb (F., S.). Liefert bei 24-stdg. Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) (F., SCHWECKENDIEK, *B.* **47**, 1577) oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) (F., ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 292) 2-Nitro-4-oxy-1-methyl-anthrachinon. Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 100° erhält man 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon (F., S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (F., S.).

3-Chlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5'-Chlor-6'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100° (ULLMANN, D. R. P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **12**, 429). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 215°.

5.8-Dichlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-5'(oder 6')-oxy-2'(oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)[2] bei kurzem Erhitzen mit 10% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 130° (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 690). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 259°. Schwer löslich in Benzol. — Beim Erhitzen mit Phenol, Natriumhydroxyd und Kupferpulver auf 180° wird ein Chlor-Atom durch eine Phenoxy-Gruppe ersetzt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und fluoresciert purpurrot.

5.8-Dichlor-4-acetoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{10}O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.8-Dichlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon bei der Einw. von Acetanhydrid und Zinkchlorid (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 690). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 181°.

5.6.7.8-Tetrachlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_6O_3Cl_4 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-6'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Erwärmen mit Thionylchlorid in Benzol und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf 200° (ULLMANN, D. R. P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **12**, 429). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200—225°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit gelbbrauner, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

2-Nitro-4-oxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon und Salpetersäure (D: 1,52) in Gegenwart von wasserfreier Borsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* **47**, 465). Aus 4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) (F., ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 292) oder bei 24-stdg. Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) (F., SCHWECKENDIEK, *B.* **47**, 1577). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 182°. — Färbt sich am Licht rot (F., R.). Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (F., R.). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) 2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon (F., SCH.). — Löst sich in Alkalien mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

---

[1]) Das 4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon des *Hptw.* dürfte in Wirklichkeit 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon gewesen sein (Beilstein-Redaktion).

[2]) Zur Konstitution vgl. v. D. KNESEBECK, ULLMANN, *B.* **55**, 309.

2. *1-Oxy-2-methyl-anthrachinon* $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$.

1-Phenoxy-2-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon mit Phenol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferacetat (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 743). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 190° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol mit citronengelber Farbe, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

4-Chlor-1-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man diazotiert 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon in schwefelsaurer Lösung und kocht das entstandene Diazoniumsalz mit Wasser (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 181° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Liefert beim Kochen mit Thio-p-kresol in alkoh. Kalilauge 1-Oxy-4-p-tolylmercapto-2-methyl-anthrachinon (BASF, D. R. P. 251115; *C.* **1912** II, 1246; *Frdl.* **11**, 600).

1-Methylmercapto-2-methyl-anthrachinon, Methyl-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-disulfid beim Kochen mit alkoh. Natriumsulfid-Lösung und Methylieren des Mercaptans mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung bei 60° (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 740). Aus 1-Rhodan-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und folgenden Methylieren mit Methylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 119, 156). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° (korr.) (U., B.), 124° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme mit rötlich gelber Farbe, ziemlich leicht löslich in Äther und Ligroin (U., B.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (U., B.).

Methyl-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{16}H_{12}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SO_2\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-sulfid bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (GATTERMANN, *A.* **393**, 138, 156). — Gelbrote Tafeln (aus Essigsäure). F: 198°.

1-Äthylmercapto-2-methyl-anthrachinon, Äthyl-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Rhodan-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und Umsetzen des Reaktionsgemisches mit Äthylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 119, 156). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 99°.

1-Benzylmercapto-2-methyl-anthrachinon, Benzyl-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{16}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Rhodan-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und Umsetzen des Reaktionsgemisches mit Benzylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 119, 156). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

1-Rhodan-2-methyl-anthrachinon, [2-Methyl-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{16}H_9O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) beim Verkochen mit Kaliumrhodanid-Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 155). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 193—194° (G.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 130° (G., *A.* **393**, 192) oder mit verd. Ammoniak, Natriumsulfid und Schwefel im Rohr auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 744) eine Verbindung $C_{15}H_9ONS$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4284). — Löst sich in alkoh. Alkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe (B. & Co.).

[Strukturformel: N—S, C, ·CH₃, CO]

Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{30}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Kaliumsulfid in 80%igem Alkohol, Filtrieren und Behandeln des Filtrates mit Luft (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 739). Aus 1-Rhodan-2-methyl-anthrachinon durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgende Oxydation mit Luft (GATTERMANN, *A.* **393**, 156). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 247° (G.; U., B.). Sehr leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin mit rötlich gelber Farbe, löslich in Toluol, sehr wenig löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther (U., B.). — Liefert bei der Einw. von siedender konzentrierter Salpetersäure 2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (U., B.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblich roter Farbe (U., B.).

3. *Derivat des 2-Oxy-1-methyl-anthrachinons oder des 1-Oxy-2-methyl-anthrachinons* $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$.

5.8-Dichlor-2 (oder 1)-oxy-1 (oder 2)-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-3'(oder 2')-oxy-2'(oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 691). — Gelbes Pulver (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 249°.

4. ***3-Oxy-2-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$.

3-Mercapto-2-methyl-anthrachinon, [3-Methyl-anthrachinonyl-(2)]-mercaptan $C_{15}H_{10}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[3-methyl-anthrachinonyl-(2)]-disulfid durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung und Einleiten von Luft bis zum Farbumschlag nach Rotviolett (BASF, D.R.P. 247412; *C.* **1912** II, 166; *Frdl.* **11**, 604). — Bräunlichgelbes Pulver. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft zu Bis-[3-methyl-anthrachinonyl-(2)]-disulfid. — Die Lösung in Natronlauge ist rotviolett.

Bis-[3-methyl-anthrachinonyl-(2)]-disulfid $C_{30}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot (CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Bis-[2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-disulfid beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BASF, D.R.P. 247412; *C.* **1912** II, 166; *Frdl.* **11**, 603). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

5. ***4-Oxy-2-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$ *(S. 350)*. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon mit Kaliumacetat und Kupferacetat in Naphthalin auf 210—220° (ULLMANN, W. SCHMIDT, *B.* **52**, 2113). — Krystalle (aus Eisessig). F: 178° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Benzol und Nitrobenzol in der Kälte, in Ligroin, Alkohol und Äther in der Wärme. Löst sich in Alkalien mit blutroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5'-Chlor-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (ULLMANN, W. SCHMIDT, *B.* **52**, 2108; U., D.R.P. 282493; *C.* **1915** I, 643; *Frdl.* **12**, 428). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (korr.). Löslich in kaltem Benzol, in Ligroin, Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton in der Wärme. — Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Kupferacetat in Naphthalin auf 210—220° entsteht 4-Oxy-2-methyl-anthrachinon. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 150—160° 1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, beim Erhitzen mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Borsäure auf 150° 1.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2). — Löst sich in Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

1.6.7-Trichlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_7O_3Cl_3 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6HCl(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.5'-Trichlor-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat (ULLMANN, D.R.P. 282493; *C.* **1915** I, 643; *Frdl.* **12**, 427). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Löslich in heißem Eisessig mit orangegelber Farbe, schwer löslich in Alkohol.

6. ***Derivat des 3-Oxy-1-methyl-anthrachinons oder des 4-Oxy-2-methyl-anthrachinons*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_3$.

5.8-Dichlor-3 (oder 4)-methoxy-1 (oder 2)-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 3.6-Dichlor-4'(oder 2')-methoxy-2'(oder 4')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 692). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 236°.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***4.5-Dioxy-1-oxo-2-benzal-hydrinden, 4.5-Dioxy-2-benzal-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_5$.

4.5-Dimethoxy-2-benzal-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1) und Benzaldehyd in warmem Methanol bei Zusatz einiger Tropfen konz. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2388). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

2. ***2-[2-Oxy-benzyl]-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Brom-2-[α-brom-2-acetoxy-benzyl]-indandion-(1.3) $C_{18}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2-Acetoxy-benzal]-indandion-(1.3) und Brom in Chloroform (SASTRY, GHOSH, *Soc.* **107**, 1444 Anm.). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 122°.

3. ***6 (oder 7) - Oxy - 1.2 - dimethyl - anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 4′ (oder 5′)-Oxy-2.3-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2′) vom Schmelzpunkt 228° beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure (Bradbury, Weizmann, *Soc.* **105**, 2751). — Grünliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 210°.

4. ***4 - Oxy - 1.3 - dimethyl - anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 351)*. F: 175° (Ullmann, D.R.P. 292066; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **12**, 429).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-[3.4-dioxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 3.4-Dioxy-ω-cinnamal-acetophenon*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-ω-cinnamal-acetophenon $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 3.4-Dimethoxy-acetophenon in alkal. Lösung (Kauffmann, Kieser, *B.* **46**, 3799). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K.

2. ***Bis-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[2-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[2-oxy-benzal]-aceton, Disalicylalaceton*** $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 352)*. Gelbe Krystalle mit 1 H_2O (Borsche, Geyer, *A.* **393**, 41). — Das bei der Einw. von Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol entstehende Reduktionsprodukt liefert bei der Vakuumdestillation eine Verbindung der nebenstehenden Formel $C_6H_4\!<\!\underset{O}{\overset{CH_2\cdot CH_2}{}}\!>\!C\!<\!\underset{O}{\overset{CH_2\cdot CH_2}{}}\!>\!C_6H_4$ (Syst. No. 2677) (B., *B.* **45**, 50). — Löst sich in Säuren mit blaßgelber, in Laugen mit orangeroter Farbe; Verwendung von Disalicylalaceton als Indicator: Ferencz, *C.* **1913** II, 381.

Bis-[2-methoxy-benzal]-aceton $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$ *(S. 352)*. Gibt ein bei 142° schmelzendes Phenylhydrazon (Straus, *B.* **51**, 1470). — $C_{19}H_{18}O_3 + HClO_4$. Grünglänzende violette Krystalle (Pfeiffer, *A.* **412**, 320). — $2\,C_{19}H_{18}O_3 + SnCl_4 + C_6H_6$. Orangerote Krystalle (aus Benzol). F: 180° (Pf., *A.* **412**, 312). Die Schmelze ist blutrot. Löst sich in Alkohol mit hellgelber, in kaltem Eisessig mit orangegelber, in warmem Eisessig mit orangeroter Farbe. Bei der Einw. von Wasser erhält man eine gelbe Masse.

Bis-[2-äthoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{22}O_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$ *(S. 352)*. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von Salpetersäure orangegelb (Reddelien, *B.* **45**, 2908).

3. ***Bis-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[3-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[3-oxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Bis-[3-methoxy-benzal]-aceton $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$ *(S. 353)*. Hellgelbe Prismen. F: 55—56° (Pfeiffer, *A.* **412**, 313). — $2C_{19}H_{18}O_3 + SnCl_4 + C_6H_6$. Orangefarbenes Krystallpulver (aus Benzol). Verliert das Benzol bei 2-tägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator über P_2O_5. Färbt sich unterhalb 100° tiefrot, F: ca. 170°. Löslich in kaltem Alkohol mit hellgelber Farbe. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

4. ***Bis-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[4-oxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 353)*. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol Bis-[4-oxy-β-phenäthyl]-keton (Borsche, *B.* **52**, 2078).

Bis-[4-methoxy-benzal]-aceton, Dianisalaceton $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$ *(S. 354)*. *B.* Aus Anisaldehyd und Aceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Straus, *A.* **374**, 59). — Gelbliche Krystalle. F: 129° (Str.), 128—131° (Pfeiffer, *A.* **412**, 319), 129,5—130° (Stobbe, *A.* **404**, 46). Absorptionsspektrum in Alkohol, Äther und Chloroform: Sto., *A.* **404**, 46; in Alkohol, in Chloroform bei Gegenwart von $SnCl_4$ und in Schwefelsäure: Lifschitz, Lourié, *C.* **1917** II, 357. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol Bis-[4-methoxy-β-phenäthyl]-keton (Borsche, *B.* **45**, 49). Gibt mit Quecksilberchlorid und Calciumchlorid gelbe, feste additionelle Verbindungen, mit Phosphoroxychlorid ein dunkelrotbraunes öliges Additionsprodukt (Str., *A.* **374**, 59). Einw. von PCl_5: Str., *A.* **374**, 60. Bei der Einw. von PBr_3 auf Dianisalaceton in siedendem Äther erhält man Dianisalaceton-monohydrobromid (Str., *A.* **374**, 179 Anm. 3). Kocht man Dianisalaceton mit PBr_3 in Benzol, schüttelt das Reaktionsprodukt mit $HgBr_2$ in der Siedehitze und zersetzt das entstandene Doppelsalz mit einer Lösung von Kaliumbromid in 66%igem Methanol, so erhält man γ-Brom-ε-methoxy-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien (Str., *A.* **374**, 180; **393**, 251). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: Staudinger, Kon, *A.* **384**, 121. — **Dianisalaceton-monohydrobromid A** $C_{19}H_{18}O_3 + HBr$ *(S. 354)*. *B.* Aus Dianisalaceton und PBr_3

in siedendem Äther (STRAUS, *A.* 374, 179 Anm. 3). — $C_{19}H_{18}O_3+HClO_4$. Unbeständige, grünglänzende violettschwarze Krystalle. Zersetzt sich bei 160—162° (PFEIFFER, *A.* 412, 319). — $2C_{19}H_{18}O_3+SnCl_4$. Schwarze Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (PF., *A.* 412, 314). — $2C_{19}H_{18}O_3+UO_2Cl_2$. Karmoisinrote Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Eisessig) (PRAETORIUS, Diss. [Halle 1909], S. 29; PR., KORN, *B.* 43, 2746). — Verbindung mit α-Naphthol $2C_{19}H_{18}O_3+3C_{10}H_8O$. Orangefarbene Nadeln (aus Benzin + α-Naphthol). F: 69°; wird durch Alkohol und Äther gespalten (K. H. MEYER, *B.* 43, 164).

α.α'-Dibrom-α.α'-dianisal-aceton $C_{19}H_{16}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dianisalacetontetrabromid beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol oder Eisessig oder bei der Einw. von Pyridin (HELLTHALER, *A.* 406, 171). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 101°.

5. *γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-β-benzoyl-α-butylen* $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Ist als desmotrope Formel des 2-Methyl-3-benzoyl-benzopyroxoniumhydroxyds und des 2-Phenyl-3-acetyl-benzopyroxoniumhydroxyds (Syst. No. 2515) in Betracht zu ziehen.

6. *2-[α-Oxy-2-formyl-benzyl]-hydrindon-(1)* $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (?). *B.* Aus o-Phthalaldehyd und α-Hydrindon in alkal. Lösung (THIELE, WANSCHEIDT, *A.* 376, 272). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 185° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwer in Äther und Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge „Isonaphthofluorenon" (S. 287). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb. Farbreaktionen in alkoh. Ammoniak + Kalilauge: TH., W.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_3$.

1. *η-Oxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-α.γ-heptadien* $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien $C_{21}H_{21}O_3Br = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anisalcinnamalaceton-dibromid mit Methanol (BAUER, DIETERLE, *B.* 44, 2694). — Hellgelbe Tafeln (aus Methanol). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Anisaldehyd und das Lacton der α.β.γ-Trioxy-γ-phenyl-buttersäure. Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien-dibromid (S. 650). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe. Liefert ein bei 201—202,5° schmelzendes Phenylhydrazon (B., D., *B.* 44, 2700).

ζ-Brom-η-acetoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien $C_{22}H_{21}O_4Br = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisalcinnamalaceton-dibromid bei der Einw. von Magnesiumacetat in Alkohol (BAUER, DIETERLE, *B.* 44, 2695). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 78—79°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

ζ.x-Dibrom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien $C_{21}H_{20}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot C_4H_3Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien-dibromid (S. 650) beim Kochen mit Pyridin (BAUER, DIETERLE, *B.* 44, 2696). — Gelbbraune Blättchen. F: 174—175°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Anissäure.

2. *γ-Oxo-α.ε-bis-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[2-oxy-3-methyl-styryl]-keton, Bis-[2-oxy-3-methyl-benzal]-aceton* $C_{19}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$.

Bis-[5-nitro-2-methoxy-3-methyl-styryl]-keton, Bis-[5-nitro-2-methoxy-3-methyl-benzal]-aceton $C_{21}H_{20}O_7N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methoxy-m-toluylaldehyd bei kurzem Kochen mit Aceton und wenig Kalilauge in Methanol (SIMONSEN, *Soc.* 113, 778). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 252°.

3. *γ-Oxo-α.ε-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[4-oxy-3-methyl-styryl]-keton, Bis-[4-oxy-3-methyl-benzal]-aceton* $C_{19}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$.

Bis-[5-nitro-4-methoxy-3-methyl-styryl]-keton, Bis-[5-nitro-4-methoxy-3-methyl-benzal]-aceton $C_{21}H_{20}O_7N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot$

$C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-4-methoxy-m-toluylaldehyd bei kurzem Kochen mit Aceton und wenig Kalilauge in Methanol (SIMONSEN, *Soc.* 113, 780). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 214°.

6. 1-[α-(4-Oxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2) $C_{20}H_{20}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ |\\ H_2C——CO\end{matrix}$ $>CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

1-[α-(4-Methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2), 1-[α-Phenacyl-anisyl]-cyclopentanon-(2) $C_{21}H_{22}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ |\\ H_2C——CO\end{matrix}$ $>CH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anisalacetophenon und Cyclopentanon in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (STOBBE, STRIEGLER, *J. pr.* [2] 86, 248). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Liefert mit Hydroxylamin oder Hydroxylaminhydrochlorid in warmem Alkohol 6-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-2.3-trimethylen-pyridin.

Disemicarbazon $C_{23}H_{28}O_3N_6$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_5H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)]\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 235—236° (Zers.); schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Eisessig (STOBBE, STRIEGLER, *J. pr.* [2] 86, 249).

7. 1-Methyl-4-[α-(4-oxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanon-(3) $C_{22}H_{24}O_3$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

1-Methyl-4-[α-(4-methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-4-[α-phenacyl-anisyl]-cyclohexanon-(3) $C_{23}H_{26}O_3$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Anisalacetophenon und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Gegenwart von Diäthylamin (STOBBE, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] 86, 269); verwendet man statt Diäthylamin wäßrig-alkoholische Natronlauge, so verläuft die Reaktion schneller, und man erhält außerdem noch die niedrigerschmelzende Form (ST., C.). — Krystalle. F: 158—159°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D$: +71,21° (in Chloroform). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol rechtsdrehendes 7-Methyl-2-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichgelbe Färbung.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — F: 128° bis 130° (STOBBE, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] 86, 269). — In Essigester + Petroläther leichter löslich als die höherschmelzende Form. $[\alpha]_D$: +19,2° (in Chloroform). — Gibt mit CrO_3 in Eisessig in der Wärme β-Methyl-adipinsäure und Benzoesäure. Gibt mit Hydroxylamin die gleiche Verbindung wie das höherschmelzende Isomere.

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. 2-[2-Oxy-benzal]-indandion-(1.3), 2-Salicylal-indandion-(1.3) $C_{16}H_{10}O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (*S. 357*). Gibt mit Chlorwasserstoff in Methanol das Benzopyroxoniumchlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2516) (SASTRY, GHOSH, *Soc.* 107, 1445). — Wird durch Phenylhydrazin anscheinend in Indandion-(1.3) und Salicylaldehyd gespalten (S., GH.)

(Formel: C=OCl … CO—C=CH)

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_3$.

1. *2-[4-Oxy-phenyl]-1-acetyl-inden-(1)-on-(3)* $C_{17}H_{12}O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO\cdot CH_3)\\ CO\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-[4-Methoxy-phenyl]-1-acetyl-inden-(1)-on-(3) $C_{18}H_{14}O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO\cdot CH_3)\\ CO\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-β-phenyl-α-[4-methoxy-

phenyl]-propionsäure mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* 50, 414). — Hellrote Nadeln (aus Benzol und Alkohol oder aus Eisessig). F: 241°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in warmem Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform; unlöslich in Natronlauge.

2. *[1-Oxy-indan]-[indandion-(1'.3')]-spiran-(2.2')* $C_{17}H_{12}O_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(OH)}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$.

[1-Äthoxy-indan]-[indandion-(1'.3')]-spiran-(2.2') (?) $C_{19}H_{16}O_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(O\cdot C_2H_5)}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$(?). *B.* Wurde neben anderen Verbindungen bei der Einw. von o-Xylylenbromid, das mit höher bromierten Produkten verunreinigt war, auf Indandion-(1.3) bei Gegenwart von Natriumäthylat erhalten (RADULESCU, *C.* 1912 II, 1365) [1]). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 199—200°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$.

1. *γ.ε-Dioxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-α.ζ-heptadien, Cinnamoyl-[4-oxy-cinnamoyl]-methan* $C_{19}H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung von Cinnamoyl-[4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* 51, 1359). — Schwach orangefarbene Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 190—192°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Ligroin. Die Lösung in Alkohol fluoresciert grünlichgelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot und fluoresciert goldgelb. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelbraune, mit Kupferacetat eine braune, rasch in Grün übergehende Färbung. Färbt ungebeizte Baumwolle schwach citronengelb. Gibt auf Filtrierpapier mit Borsäure und Alkali eine schmutzigviolette Färbung.

Cinnamoyl-[4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan $C_{21}H_{18}O_5$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt bei Gegenwart von fein verteiltem Natrium in Anisol 4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylchlorid auf Cinnamoylaceton oder Cinnamoylchlorid auf 4-[Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylaceton einwirken und kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäure (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* 51, 1359; vgl. L., *B.* 51, 1351). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 114—116°. — Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert goldgelb. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelbraune Färbung.

2. *ε-Oxo-α.η-bis-[4-oxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, [4-Oxy-benzal]-[4-oxy-cinnamal]-aceton* $C_{19}H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ε-Oxo-α.η-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, [4-Methoxy-benzal]-[4-methoxy-cinnamal]-aceton $C_{21}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd *(Hptw., S. 130)* und Anisalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PFEIFFER, *A.* 412, 324). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 146° bis 148°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und CCl_4, leicht in heißem Alkohol, sehr wenig in Ligroin. — Verbindung mit Perchlorsäure. Dunkelblauviolette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Zersetzt sich rasch.

3. *1.3-Bis-[2-oxy-benzal]-cyclopentanon-(2), 1.3-Disalicylal-cyclopentanon-(2)* $C_{19}H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{H_2C\text{——}CH_2}{C\cdot CO\cdot C}:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 359)*. *B.* {Aus Salicylaldehyd .... (MENTZEL, *B.* 36, 1502}; BORSCHE, GEYER, *A.* 393, 42). — Gelbe Blätter (aus Aceton). F: 205—206° (Zers.). In Aceton leichter löslich als in Alkohol. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2408) (B., G., *A.* 393, 48).

[Formel: C_6H_4-Ring mit CH=C, CH_2, CH_2, OCl=C, C:CH·C_6H_4·OH]

4. *γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan, [4-Oxy-β-phenäthyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton* $C_{19}H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

[4-Methoxy-β-phenäthyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{20}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von [4-Methoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (PFEIFFER, GRIMMER, *B.* 50, 926). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 114°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

---

[1]) Vgl. a. die im Artikel Indandion-(1.3) (S. 375) angeführte Literatur.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_3$.

1. ***1.3-Bis-[2-oxy-benzal]-cyclohexanon-(2), 1.3-Disalicylal-cyclohexanon-(2)*** $C_{20}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$. *B.* Aus Cyclohexanon und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, GEYER, *A.* **393**, 43). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 150°. — Geht beim Kochen mit verd. Methanol in die

I. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$; C_6H_4—CH:C—O—C(—O—)C:CH—C_6H_4 (Spiroverbindung) II. CH=C—CH_2—CH_2; OCl=C—C—CH_2; $CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

Verbindung der Formel I (Syst. No. 2680) über (B., G., *A.* **393**, 43). Liefert mit Chlorwasserstoff in Eisessig die Verbindung der Formel II (Syst. No. 2408).

2. ***1.3-Bis-[4-oxy-benzal]-cyclohexanon-(2)*** $C_{20}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$.

1.3-Dianisal-cyclohexanon-(2) $C_{22}H_{22}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ *(S. 360)*. Über das optische Verhalten von flüssigen Krystallen vgl. VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642.

1.3-Bis-[4-äthoxy-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{24}H_{26}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$. Über das optische Verhalten von flüssigen Krystallen vgl. VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642.

3. ***1-Methyl-2.4-bis-[4-oxy-benzal]-cyclopentanon-(3)*** $C_{20}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ / H_2C——$CH\cdot CH_3$.

1-Methyl-2.4-dianisal-cyclopentanon-(3) $C_{22}H_{22}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / H_2C——$CH\cdot CH_3$ *(vgl. S. 360)*. Inaktive Form. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Anisaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (WALLACH, *A.* **394**, 372). — F: 197—198°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_3$.

1. ***1.3-Bis-[2-oxy-benzal]-cycloheptanon-(2), 1.3-Disalicylal-cycloheptanon-(2)*** $C_{21}H_{20}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——CO——$C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$. *B.* Aus Suberon und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, GEYER, *A.* **393**, 45). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 155°.

2. ***1-Methyl-3.5-bis-[2-oxy-benzal]-cyclohexanon-(4), 1-Methyl-3.5-disalicylal-cyclohexanon-(4)*** $C_{21}H_{20}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——CO——$C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$.

B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, GEYER, *A.* **393**, 44). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 159—160° (Zers.). — Geht beim Kochen mit verd. Alkohol, teilweise auch beim Behandeln mit Äther oder Benzol, in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2680) über.

CH_3; $H_2C\cdot CH\cdot CH_2$; C_6H_4<CH:C—O>C<C:CH—O>C_6H_4

6. 2-Phenyl-4-styryl-1-acetyl-cyclohexanol-(4)-on-(6) $C_{22}H_{22}O_3$ =

$CH_3\cdot CO\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton und Acetylaceton in Gegenwart von etwas Piperidin auf dem Wasserbad (BORSCHE, *A.* **375**, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Enolform des 4.10-Oxalyl-anthrons-(9) (vgl. S. 483) $C_{16}H_8O_3$, s. nebenstehende Formeln.

[Strukturformeln: HO·C—CO … oder OC—C·OH …]

Methyläther $C_{17}H_{10}O_3 = C_{16}H_7O_2(O\cdot CH_3)$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 4.10-Oxalyl-anthron-(9) (S. 483) (Liebermann, Kardos, *B.* 47, 1205). — Bordeauxrote Nadeln (aus Methanol). F: 233°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_3$.

1. ***p-Chinon-mono-[bis-(4-oxy-phenyl)-methid], 4'.4''-Dioxy-fuchson, Aurin*** (in der Literatur meist als Rosolsäure bezeichnet) $C_{19}H_{14}O_3 = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)_2$ *(S. 361)*. Zur Konstitution vgl. Kauffmann, *B.* 45, 781. — Zur Abscheidung von Aurin aus dem Handelsprodukt leitet man Ammoniak in die alkoh. Lösung, kocht den entstandenen Niederschlag mit Essigsäure und krystallisiert aus Essigsäure um (Pfeiffer, *A.* 412, 333). — Dunkelrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (Pf.). Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* 150, 1169; *Bl.* [4] 9, 872. Absorptionsspektrum in alkal. Lösung: Ghosh, Watson, *Soc.* 111, 825; White, Acree, *Am. Soc.* 40, 1098. Über zeitliche Änderungen der Farbe alkalischer Lösungen vgl. Paulus, Hutchinson, Jones, *Am. Soc.* 37, 1694. Einfluß von Neutralsalzen auf den Umschlagspunkt: Michaelis, Rona, *Bio. Z.* 23, 62; Kolthoff, *C.* 1916 II, 277. Kolloidchemische Untersuchungen an sauren, neutralen und alkalischen Lösungen: Kruyt, Kolthoff, *C.* 1917 II, 670. — Aurin löst sich in konz. oder 70%iger Schwefelsäure und in 70%iger Überchlorsäure mit rötlichgelber Farbe (Hofmann, Kirmreuther, Thal, *B.* 43, 186; vgl. Noelting, Kempf, *Bl.* [4] 17, 388). Bildet ein krystallinisches Pikrat (N., Ke., *Bl.* [4] 17, 386). Zum Verhalten als Farbstoff vgl. N., Ke.

$C_{19}H_{14}O_3 + HClO_4 + H_2O$. Pleochroitische (braunrote bis rotgelbe), im auffallenden Licht orangerot mit hellblauem Reflex erscheinende Prismen (H., Ki., Th., *B.* 43, 184); rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz (Pfeiffer, *A.* 412, 333). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Acetanhydrid mit rotgelber Farbe, kaum löslich in Äther und Chloroform (H., Ki., Th.). Gegen Wasser verhältnismäßig beständig (H., Ki., Th.). — $2C_{19}H_{14}O_3 + 2HCl + SnCl_4$. Rote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz (Pf., *A.* 412, 333). Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser rasch zersetzt. — $2C_{19}H_{14}O_3 + 2HBr + SnBr_4$. Rote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz (Pf., *A.* 412, 334).

2. ***γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-α-propylen, [4-Oxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-[4-Oxy-cinnamoyl]-naphthol-(1)*** $C_{19}H_{14}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-[4-Methoxy-cinnamoyl]-naphthol-(1) $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 365)*. *B.* {Aus 2-Aceto-naphthol-(1).... (Keller, v. Kostanecki, *B.* 32, 1035}; Pfeiffer, Grimmer, *B.* 50, 926). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig zu [4-Methoxy-β-phenäthyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton reduziert. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_3$.

1. ***p-Chinon-mono-[(4-oxy-phenyl)-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-methid]*** oder ***2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[bis-(4-oxy-phenyl)-methid]-(4), 4'.4''-Dioxy-3' (oder 3)-methyl-fuchson, Rosolsäure*** $C_{20}H_{16}O_3 = O:C_6H_4:C<{C_6H_4\cdot OH \atop C_6H_3(CH_3)\cdot OH}$ oder $O:C_6H_3(CH_3):C<{C_6H_4\cdot OH \atop C_6H_4\cdot OH}$ *(S. 365)*. Absorptionsspektrum in alkal. Lösung: White, Acree, *Am. Soc.* 40, 1098. — Weitere Angaben über „Rosolsäure" s. oben bei Aurin.

2. ***4.α-Dioxy-3-formyl-triphenylmethan, 4-Oxy-3-formyl-triphenylcarbinol, 5-[α-Oxy-benzhydryl]-salicylaldehyd*** $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure mit konz. Schwefelsäure

(BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 773, 3583). — Hellgelbe Tafeln (aus Chloroform und Ligroin). F: 123—124°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und Benzol und in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin. Leicht löslich in Kalilauge, durch CO_2 wieder ausfällbar. — Geht beim Erhitzen auf 190—210° in 3-Formyl-fuchson über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 177°.

4-Acetoxy-3-formyl-triphenylcarbinol $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-3-formyl-triphenylcarbinol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3585). — Prismen (aus Essigsäure). F: 131° bis 132°; die Schmelze ist orangegelb.

Oxim des 4-Oxy-3-formyl-triphenylcarbinols $C_{20}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot OH$. Prismen (aus verd. Alkohol). Wird bei ca. 95° unter geringem Erweichen gelb, bei 102° wieder farblos, schmilzt bei 151° und zersetzt sich bei 175° (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3585). Sehr leicht löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin. Löslich in Eisessig mit gelblicher, in konz. Schwefelsäure mit schwach grünlichgelber, in konz. Salzsäure mit gelbroter Farbe.

Semicarbazon des 4-Oxy-3-formyl-triphenylcarbinols $C_{21}H_{19}O_3N_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei ca. 140° gelb, zersetzt sich bei 164° unter Rotfärbung (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3585).

3. ***β-Oxo-α-phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, Phenyl-bis-[4-oxy-phenyl]-acetaldehyd, 4.4′-Dioxy-triphenylacetaldehyd*** $C_{20}H_{16}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CHO$.

Phenyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd, 4.4′-Dimethoxy-triphenylacetaldehyd $C_{22}H_{20}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von *α.β*-Dioxy-*α*-phenyl-*α.β*-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit verd. Schwefelsäure (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 117). — Nadeln (aus Methanol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Methanol und Ligroin. — Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 4.4′-Dimethoxy-triphenylmethan und Ameisensäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Oxim $C_{22}H_{21}O_3N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Methanol). F: 132° bis 133° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 118).

Semicarbazon $C_{23}H_{23}O_3N_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 118).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_3$.

1. ***ε-Oxo-α.ι-bis-[4-oxy-phenyl]-α.γ.ζ.ϑ-nonatetraen, α.α′-Bis-[4-oxy-cinnamal]-aceton*** $C_{21}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.α′-Bis-[4-methoxy-cinnamal]-aceton $C_{23}H_{22}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-cinnamalaceton und 4-Methoxy-zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PFEIFFER, *A.* **412**, 327). — Hell graugelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 167—168°; die Schmelze ist trübe und klärt sich bei 177—178° unter Dunkelfärbung (PF.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und CCl_4, leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther (PF.). Absorptionsspektrum in Alkohol, Chloroform, konz. Schwefelsäure und Eisessig-Schwefelsäure, sowie in Chloroform bei Gegenwart von $SnCl_4$: LIFSCHITZ, LOUBRIÉ, *C.* **1917** II, 357. — Verbindung mit Perchlorsäure. Indigoblaue Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 150° (PF.). Zersetzt sich auch im Vakuum rasch.

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-propan, β-Phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-propionaldehyd*** $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2\cdot CHO$.

β-Phenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-propionaldehyd $C_{23}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von *α.β*-Dioxy-*γ*-phenyl-*α.β*-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan mit verd. Schwefelsäure (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 177). — Nadeln (aus Methanol). F: 71—72°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Essigsäure, schwerer in Methanol und Ligroin. — Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge *β*-Phenyl-*α.α*-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan und Ameisensäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

Oxim $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Methanol). F: 116—118° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 177).

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_3$.

1. ***Enolform des Bindons*** (vgl. S. 484) $C_{18}H_{10}O_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH}\geq C\cdot OH$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CO}\geq C\cdot C\leq\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH}>CO$.

Bindonmethyläther $C_{19}H_{12}O_3 = C_{18}H_9O_2(O\cdot CH_3)$ *(S. 367)*. Rotviolette Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 213° (HANTZSCH, ZORTMAN, *A.* **392**, 324). Die Lösungen sind rotviolett; Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform und Extinktionskoeffizienten von Lösungen in Benzol: H., Z., *A.* **392**, 326, 327.

Bindonäthyläther $C_{20}H_{14}O_3 = C_{18}H_9O_2(O\cdot C_2H_5)$ *(S. 367)*. F: 164—165° (HANTZSCH, ZORTMAN, *A.* **392**, 324). Extinktionskoeffizienten von Lösungen in Benzol: H., Z., *A.* **392**, 327.

2. ***1-Oxy-2.3-benzo-anthrachinon, 9-Oxy-naphthacenchinon*** (Bezifferung von Naphthacenchinon s. S. 440) $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 367)*. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und α-Naphthol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 190° (BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Durch Erhitzen von Oxynaphthacenchinon mit rauchender Schwefelsäure von 26% SO_3-Gehalt auf 150° und Erhitzen der entstandenen Sulfonsäure mit 20%igem Ammoniak auf 120—130° entsteht ein Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade blauviolett färbt (GEIGY & Co., D. R. P. 233779; *C.* 1911 I, 1390; *Frdl.* 10, 620).

10-Chlor-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_9O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. Ist mit der im *Hptw.* *(S. 367)* unter der gleichen Formel beschriebenen Verbindung nicht identisch. — *B.* Aus 2-[4-Chlor-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure beim Erwärmen mit einer Lösung von Borsäure in rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3-Gehalt auf 70° (GEIGY & Co., D. R. P. 226230; *C.* 1910 II, 1257; *Frdl.* 10, 582). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol). F: 307°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Aceton und Chloroform, leichter in siedendem Benzol oder Toluol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von Borsäure blaurot mit zinnoberroter Fluorescenz. — Natriumsalz. Dunkelbraun. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit bläulichroter Farbe.

1.4-Dichlor-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_8O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 368)*. *B.* Durch Erhitzen von 3.6-Dichlorphthalsäure und α-Naphthol mit Aluminiumchlorid auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt nach Zusatz von Borsäure rote Fluorescenz.

3. ***2-Oxy-1.8-phthalyl-naphthalin, 1.8-Phthalyl-naphthol-(2)*** („Oxynaphthanthrachinon") $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und β-Naphthol mit Aluminiumchlorid auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). — Löst sich in Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4. ***3-Oxy-1.2-benzo-phenanthrenchinon, 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2)***[2]) $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Luft auf eine Lösung von Chrysenchinon-(2.8) (S. 441) in heißem alkoholischem Alkali (BESCHKE, *A.* **384**, 183). Man suspendiert das Diacetat des 2.8-Dioxy-chrysens (Ergw. Bd. VI, S. 517) in siedendem Alkohol, versetzt mit wäßr. Natronlauge und oxydiert das entstandene 2.8-Dioxy-chrysen durch Einleiten von Luft bei 50—60° (B.). Reinigung erfolgt durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und Oxydation des entstandenen 1.2.8-Trioxy-chrysens mit Luft. — Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch schweflige Säure oder durch Phenylhydrazin nicht reduziert (B., *A.* **384**, 186). Liefert bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Diäthylsulfat 1.2.8-Triäthoxy-chrysen (B., *A.* **384**, 191). Gibt mit o-Phenylendiamin in Eisessig + Alkohol das entsprechende

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von BISCHER, FRÜHWALD, *B.* **64**, 1603. Vgl. indessen hierzu die Arbeit von FIESER (*Am. Soc.* **53**, 3546), die während der Drucklegung dieses Bogens erschien.

[2]) Bezifferung von Chrysen s. Ergw. Bd. V, S. 355.

Chinoxalin (Syst. No. 3522) (B., *A.* **384**, 186). — $NaC_{18}H_9O_3$. Fast schwarze Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe, leichter in Alkohol (B., *A.* **384**, 184).

8-Äthoxy-chrysenchinon-(1.2) $C_{20}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{18}H_9O_2$. *B.* Aus 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2) und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (Beschke, *A.* **384**, 185). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 246°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

8-Acetoxy-chrysenchinon-(1.2) $C_{20}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{18}H_9O_2$. *B.* Aus 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2) und siedendem Acetanhydrid (Beschke, *A.* **384**, 185). — Hellrote Nadeln (aus Eisessig). F: 252°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub 1.2.8-Triacetoxy-chrysen (B., *A.* **384**, 190).

2. 4′-Oxy-3′-methyl-[benzo-1′.2′:1.2-anthrachinon]

$C_{19}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des Methyläthers (s. u.) mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure (Scholl, Neuberger, *M.* **33**, 524). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 283—284°. Sublimiert von 275° an. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Eisessig, leicht in siedendem Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner, in Natronlauge mit rotvioletter, mit steigender Konzentration in Blauviolett, Blau und Blaugrün übergehender Farbe.

CO · OH · CO · CH_3

4′-Methoxy-3′-methyl-[benzo-1′.2′:1.2-anthrachinon] $C_{20}H_{14}O_3 = C_{18}H_8O_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin (Syst. No. 1092) durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit CrO_3 in Eisessig (Scholl, Neuberger, *M.* **33**, 522). — Gelbrote bis braunrote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 235—236°. Kaum löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2).

3. γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, ms-[3.4-Dioxy-benzal]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

ms-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-desoxybenzoin, Vanillaldesoxybenzoin $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Desoxybenzoin und Vanillin in Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (Singh, Mazumdar, *Soc.* **115**, 824). — Rötlich, amorph. F: 146—148°. Löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4. α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-pentan, [2-Oxy-benzal]-diacetophenon $C_{23}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$.

α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-γ-[2-methoxy-phenyl]-pentan, [2-Methoxy-benzal]-diacetophenon $C_{24}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben ω-[2-Methoxy-benzal]-acetophenon aus Salicylaldehydmethyläther und Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Pfeiffer, *A.* **412**, 308). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3$.

1. 2-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-indandion-(1.3) $C_{20}H_{12}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

B. Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Indandion-(1.3) in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Sastry, Ghosh, *Soc.* **107**, 1448). — Dunkelrote Tafeln (aus Eisessig). F: 298° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol mit brauner Farbe. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O_3$.

1. ***Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton*** $C_{21}H_{14}O_3 = (HO \cdot C_{10}H_6)_2CO$.

Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (?) $C_{23}H_{18}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2CO$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Bis-[4-methoxy-naphthoyl-(1)] aus α-Naphthol-methyläther und Oxalylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Ligroin (Giua, *G.* **47 I**, 54). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, etwas löslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbrote Färbung.

2. ***Derivat des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketons oder des Bis-[3-oxy-naphthyl-(2)]-ketons*** $C_{21}H_{14}O_3 = (HO\cdot C_{10}H_6)_2CO$.

Bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton oder Bis-[3-äthoxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{25}H_{22}O_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6)_2CO$. *B.* Aus β-Naphthol-äthyläther und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (GIUA, *G.* 47 I, 55). — Prismen (aus Benzol und Ligroin). F: 184°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellgelbe Färbung.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_3$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-β-amylen*** (Formel I) bezw. ***α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien*** (Formel II) bezw. ***2-Oxy-4.6-diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-1.2-pyran*** (Formel III) $C_{23}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (I) bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (II) bezw.

$C_6H_5\cdot C$——O——$C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$
$HC\cdot C(C_6H_5):CH$ (III).

a) Enolform, α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien (Formel II). *B.* Man erhitzt α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 160°, löst das entstandene 2.4-Diphenyl-6-[4-oxy-phenyl]-pyroxoniumchlorid (Syst. No. 2411) in wenig Pyridin, versetzt mit Alkohol und viel Wasser und darauf mit Äther; sobald die beiden Schichten nicht mehr violett, sondern schwach gelb gefärbt sind, trennt man die äther. Lösung ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit $CaCl_2$ und verdampft möglichst rasch (DILTHEY, *B.* 52, 1203). — Schwach gelbliche Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen graublau bis blau und schmilzt bei ca. 160°. Löst sich in alkoh. Alkali mit gelbroter, in heißer verdünnter Essigsäure mit braunroter Farbe; die gelbrote Lösung in Acetanhydrid hellt sich beim Kochen auf und nimmt gelbgrüne Fluorescenz an. — Geht bei längerem Erhitzen auf 130—140° in die Verbindung $C_{23}H_{16}O_2$ (s. u.) über (D., *B.* 52, 1202). Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid in Pyridin das Disemicarbazon des α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-β-amylens (D., *B.* 53, 260).

b) Cyclische Form, 2-Oxy-4.6-diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-1.2-pyran (Formel III). Ein von dieser Form abgeleitetes Salz s. Syst. No. 2411.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_2$ [vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH:C:C_6H_4:O$]. *B.* Bei längerem Erhitzen von α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien auf 130° bis 140° (DILTHEY, *B.* 52, 1202). — Violettblaue Krystalle mit gelbbraunem Oberflächenschimmer (aus wäßr. Pyridin). F: 164° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin. — Gibt mit Wasser α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien, mit Säuren 2.4-Diphenyl-6-[4-oxy-phenyl]-pyroxoniumsalze.

α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-ε-[4-methoxy-phenyl]-β-amylen (Formel I) bezw. **α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien** (Formel II) bezw. **2-Oxy-4.6-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1.2-pyran** (Formel III) $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (I) bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (II)

bezw. $C_6H_5\cdot C$——O——$C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
$HC\cdot C(C_6H_5):CH$ (III).

a) Enolform, α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien (Formel II). *B.* Man behandelt das aus Benzalacetophenon und 4-Methoxy-acetophenon oder aus 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon und Acetophenon durch Einw. von Eisenchlorid in Acetanhydrid entstehende Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diphenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2411) mit Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat in wäßr. Lösung (DILTHEY, *B.* 52, 1200). — Schwach gelbliche Prismen (aus Äther). F: 105—106° (unkorr.). Schwer löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° 2.4-Diphenyl-6-[4-oxy-phenyl]-pyroxoniumchlorid (Syst. No. 2411), das bei Behandlung mit Pyridin in verd. Alkohol in α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien (s. o.) übergeht. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Anissäure und ein öliges Produkt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und orangefarbener Fluorescenz.

b) Cyclische Form, 2-Oxy-4.6-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1.2-pyran (Formel III). Von dieser Form abgeleitete Salze s. Syst. No. 2411.

Disemicarbazon des α.ε-Dioxo-α.γ-diphenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-β-amylens $C_{25}H_{24}O_3N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus α-Oxy-ε-oxo-γ.ε-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien und Semicarbazidhydrochlorid in Pyridin (DILTHEY, *B.* 53, 260). — Prismen (aus Pyridin + Alkohol). F: 191—192°.

2. ***1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropanol-(2)*** $C_{23}H_{18}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$ / $C_6H_5\cdot HC$ >C(OH)·CO·C_6H_5.

2-Acetoxy-1-phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan $C_{25}H_{20}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$ / $C_6H_5\cdot HC$ >C(O·CO·CH_3)·CO·C_6H_5. *B.* Beim Kochen von β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan (s. S. 445 bei No. 1) und von β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan oder γ-Brom-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-β-[α-brom-benzyl]-butan (s. S. 445 bei No. 2) mit überschüssigem Kaliumacetat in Gegenwart von $CaCO_3$ in Alkohol (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* 41, 1261). Durch Einw. von Kaliumacetat auf 2-Brom-1-phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan (K., J.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 2.4-Diphenyl-5-benzoyl-furan.

4. **9 (oder 10)-Oxy-10 (oder 9)-oxo-1-methyl-7-isopropyl-9 (oder 10)-[α-acetyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren, „Phenylacetonretenchinon"** $C_{27}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ / $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\cdot CO$ oder $CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO$ / $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylaceton und Retenchinon in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 433). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 190—192° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit Eisessig die Verbindung $C_{29}H_{28}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{29}H_{28}O_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Phenylacetonretenchinon mit Eisessig (H., KH., *Ar.* 251, 431, 434). Durch Kondensation von Retenchinon mit Phenylaceton in Gegenwart von Piperidin in Alkohol und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Eisessig (H., KH., *Ar.* 251, 432). — Nadeln oder Blättchen (aus Essigester). Schmilzt bei 210—212° zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in heißem Benzol, Essigester und Eisessig, sehr wenig löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

5. **1-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-4-[α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanon-(3)** $C_{29}H_{30}O_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Linksdrehende Form. *B.* Aus dem linksdrehenden, bei 149—151° schmelzenden 1-Methyl-4-[α-phenyl-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanon-(3) (S. 432) und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] 86, 254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201,5°. $[\alpha]_D^{18}$: —47,45° (in Chloroform). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Acetophenon.

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_3$.

1. ***Verbindung*** $C_{23}H_{16}O_3$ = $O:C_6H_4:C:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$(?) s. bei α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-β-amylen, S. 729.

2. ***3-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{23}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Naphthalinring mit CO—CO und CH=C·C(C_6H_5)$_2$·OH)

3-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. Diphenyl-[4-nitroso-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{23}H_{17}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_{10}H_5O(:N\cdot OH)$ bezw. $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (LAMMER, *M.* 35, 181). — Orangefarbene Blättchen (aus Benzol). F: 191—192°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote, auf Zusatz von Salpetersäure in Braun übergehende Färbung, mit Überchlorsäure beim Erwärmen eine dunkelbraune, mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung.

2. **Dibenzyl-[naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-carbinol** $C_{25}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CO\\CH=C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH\end{matrix}\right.$$

1-Oxim des Dibenzyl-[naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-carbinols bezw. Dibenzyl-[4-nitroso-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{25}H_{21}O_3N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C_{10}H_5O(:N\cdot OH)$ bezw. $(C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Dibenzyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (LAMMER, *M.* 35, 184). — Mikroskopische rötlichgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 155—156°. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung.

3. **1-Phenyl-5-styryl-2-benzoyl-cyclohexanol-(5)-on-(3)** $C_{27}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC\left\langle\begin{matrix}CO-\!\!-\!\!-CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle C(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton und Benzoylaceton bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol bei 2-stdg. Erwärmen (BORSCHE, *A.* 375, 170). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

q) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{12}O_3$.

1. ***1-Oxy-x.x-phthalyl-anthracen*** $C_{22}H_{12}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_{14}H_7\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und 1-Oxy-anthracen (*Hptw. Bd. VI, S. 702*) mit Aluminiumchlorid auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Löst sich in verd. Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die beim Erwärmen in Kornblumenblau mit rotbrauner Fluorescenz übergeht.

2. ***2-Oxy-x.x-phthalyl-anthracen*** $C_{22}H_{12}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_{14}H_7\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und 2-Oxy-anthracen (*Hptw. Bd. VI, S. 702*) mit Aluminiumchlorid auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

r) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_3$.

10-Oxo-9.9-bis-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10.10-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{26}H_{18}O_3 = OC\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (*S. 373*).

B. {Aus seinem Dimethyläther ... (SCHARWIN, NAUMOW, GANDURIN, *B.* 37, 3619)}; SCH., Ж. 43, 568; *C.* 1911 II, 285).

x.x.x.x-Tetrabrom-10.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{26}H_{14}O_3Br_4 = (HO)_2C_{26}H_{12}OBr_4$. *B.* Aus 10.10-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) und Brom in alkoh. Lösung (SCHARWIN, Ж. 43, 569; *C.* 1911 II, 285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 290°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol und Aceton. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen in Rotviolett übergehender Farbe.

x.x-Dinitro-10.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{26}H_{16}O_7N_2 = (HO)_2C_{26}H_{14}O(NO_2)_2$. *B.* Aus 10.10-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) und Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig in der Kälte (SCHARWIN, Ж. 43, 569; *C.* 1911 II, 285). — Grünlichgelbe Blättchen. F: 236°. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Aceton, schwer in Äther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Färbt Wolle und Seide. — Gibt ein orangefarbenes Kaliumsalz.

x.x.x.x-Tetranitro-10.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{26}H_{14}O_{11}N_4 = (HO)_2C_{26}H_{12}O(NO_2)_4$. *B.* Aus x.x-Dinitro-10.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) und Salpetersäure (D: 1,48) in konz. Schwefelsäure (SCHARWIN, Ж. 43, 570; *C.* 1911 II, 285). — Citronengelbe Nadeln (aus Aceton + Methanol). F: 278°. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Aceton, schwer in Äther. — Färbt Wolle und Seide gelb.

x.x.x.x.x.x - Hexanitro - 10.10 - bis - [4 - oxy - phenyl] - anthron - (9) $C_{26}H_{12}O_{15}N_6$ = $(HO)_2C_{26}H_{10}O(NO_2)_6$. *B.* Aus x.x.x.x-Tetranitro-10.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) bei 24-stdg. Einw. von Salpeterschwefelsäure (SCHARWIN, Ж. 43, 570; *C.* 1911 II, 285). — Krystalle (aus Aceton + Methanol). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Färbt Wolle und Seide gelb.

s) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_3$.

Di-naphthyl-(1)-[naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-carbinol $C_{31}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-CO\\ |\\ CH{=}C\cdot C(C_{10}H_7)_2\cdot OH\end{matrix}$$

1-Oxim des Di-naphthyl-(1)-[naphthochinon-(1.2)-yl-(3)]-carbinols bezw. Di-naphthyl-(1)-[4-nitroso-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{31}H_{21}O_3N$ = $(C_{10}H_7)_2C(OH)\cdot C_{10}H_5O(:N\cdot OH)$ bezw. $(C_{10}H_7)_2C(OH)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Di-naphthyl-(1)-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol (LAMMER, *M.* 35, 187). — Nadeln (aus Benzol). Wird bei 185° braun und verkohlt langsam. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung.

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_4$.

1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.4)-dion-(2.5), dimeres Diacetyl $C_8H_{12}O_4$ = $(HO)(CH_3)C\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}C(CH_3)(OH)$. Diese Formel wird von DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN (*B.* 47, 2357) der im *Hptw.* (*Bd. I, S. 858*) als 3-Methyl-heptanol-(3)-trion-(2.5.6) aufgeführten Verbindung zugeschrieben. — *B.* Durch Einw. von verd. Kalilauge auf Diacetyl unter Eiskühlung (D., B., v. D. H., *B.* 47, 2359; vgl. v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* 28, 1846). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 44—46°, bei raschem Erhitzen bei 58°; die Schmelze ist gelb und erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Krystallmasse. $Kp_{0,5}$: ca. 100°. $D_4^{39,6}$: 1,1560; $n_\alpha^{39,6}$: 1,4552 (unterkühlt). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Kalilauge wenig p-Xylochinon (D., B., v. D. H.; vgl. v. P., W., *B.* 28, 1847). Liefert mit Carbäthoxyisocyanat je nach den Bedingungen die Verbindung $C_{12}H_{17}O_7N$ (s. u.) oder die Verbindung $C_{16}H_{22}O_{10}N_2$ (S. 679) (D., B., v. D. H.). Gibt mit o-Phenylendiamin in Wasser die Verbindung $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) (D., B., v. D. H.). Liefert mit Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen die Verbindung $C_8H_{12}N_4$ (s. u.) oder die Verbindung $C_{16}H_{20}N_8$ (s. u.) (D., B., v. D. H.). Bei der Umsetzung mit Semicarbazidhydrochlorid in Wasser erhält man das Disemicarbazon (S. 679) (D., B., v. D. H.); bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht das Bis-phenylhydrazon des 5-Methyl-1-phenyl-3.5-diacetyl-pyrazolins(?) (v. P., *B.* 21, 1420; v. P., W., *B.* 28, 1846; D., B., v. D. H.).

Verbindung $C_8H_{12}N_4$. *B.* Aus dimerem Diacetyl und Hydrazinhydrat in Wasser unter Eiskühlung (DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN, *B.* 47, 2362). — Krystalle (aus Methanol). F: 161—163°. Leicht löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit KOH und platiniertem Ton eine Verbindung $C_8H_{12}N_2$ (gelbes Öl; Kp_{11}: 132°), deren Jodmethylat $C_9H_{15}N_2I$ gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 152° bildet.

Verbindung $C_{16}H_{20}N_8$. *B.* Aus dimerem Diacetyl und unverdünntem Hydrazinhydrat (DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN, *B.* 47, 2363). — Scheidet sich aus absol. Alkohol in goldgelben, aus sehr verd. Alkohol in fast farblosen Krystallen aus. F: 185°.

Verbindung $C_{14}H_{16}O_2N_2$. *B.* Aus dimerem Diacetyl und o-Phenylendiamin in Wasser (DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN, *B.* 47, 2364). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° bis 113°. — Bildet ein Semicarbazon $C_{15}H_{19}O_2N_5$ (fast farblose Plättchen; F: 185° [Zers.]).

Verbindung $C_{12}H_{17}O_7N$ = $(HO)(CH_3)C\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 g dimerem Diacetyl und 2,7 g Carbäthoxyisocyanat in absol. Äther bei 0° (DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN, *B.* 47, 2362). — Nadeln (aus Äther). Sintert gegen 100°, F: 109°.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_{10}N_2$ =
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben der Verbindung $C_{12}H_{17}O_7N$ (S. 678) aus dimerem Diacetyl und Carbäthoxyisocyanat bei Abwesenheit eines Lösungsmittels (DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN, *B.* 47, 2362). — Krystalle (aus absol. Äther). Schmilzt gegen 150°.

Disemicarbazon des dimeren Diacetyls $C_{10}H_{18}O_4N_6$ =
$(HO)(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}{C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2}>C(CH_3)(OH)$. *B.* Aus dimerem Diacetyl und Semicarbazidhydrochlorid in Wasser (DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN, *B.* 47, 2364). — Nadeln aus Wasser). F: 225° (Zers.).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-trion-(2.4.5)(?) $C_7H_8O_4$ =

$OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot OH(?)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Methyl-butanol-(2)-on-(3) und Oxalester in Gegenwart von 2 Mol Natriumäthylat in Äther (DIELS, JOHLIN, *B.* 44, 409). — Krystalle (aus Essigester). F: 179°. Leicht löslich in warmem Benzol und Essigester, ziemlich leicht in Wasser und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

Methyläther einer Enolform $C_8H_{10}O_4 = C_7H_7O_3(O\cdot CH_3)$. Konstitution nach DIELS, Priv.-Mitt. — *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-trion-(2.4.5)(?) und Diazomethan in Äther (DIELS, JOHLIN, *B.* 44, 410). — Nadeln (aus Wasser). F: 70°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwerer in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Wasser.

2. 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanol-(5)-trion-(2.4.6) $C_{10}H_{14}O_4$ =

$OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2-CO}{CH(OH)\cdot CO}>C(CH_3)_2$.

Methyläther „Tetramethyliretol" $C_{11}H_{16}O_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2-CO}{CH(O\cdot CH_3)\cdot CO}>C(CH_3)_2$ bezw. $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2-CO}{C(O\cdot CH_3)\cdot CO}>C(CH_3)_2$ *(S. 375).* *B.* Entsteht anscheinend durch Einw. von Methyljodid und Natriummethylat auf 2.6-Dimethoxy-hydrochinon (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 13).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-diol-(2.3)-dion-(5.6), 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_4 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot C(OH)}{CO-CO}>CH$ (vgl. auch No. 2).

4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. 5-Nitroso-oxyhydrochinon-1.2-dimethyläther $C_8H_9O_4N = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CH_3)}{C(:N\cdot OH)-CO}>CH$ bezw. [Ring: $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$; ON, OH] *(S. 376).* Ist als 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. 5-Nitroso-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther (S. 681) erkannt (FABINYI, SZÉKI, *B.* 44, 2293).

3.6-Dichlor-4-methoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) $C_{13}H_4O_5Cl_6$ (s. Formel I). Zur Konstitution vgl. JACKSON, KELLEY, *Am.* 47, 199. — *B.* Aus

I. $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)\cdot C}{CO-CO}>CCl$ —O— [Ring mit OH, Cl, Cl, Cl, Cl]   II. [Ring mit Cl, Cl, Cl, Cl]<$\genfrac{}{}{0pt}{}{O-C=CCl-CO}{O-C=CCl-CO}$

Tetrachlor-o-chinon bei 12—16-tägiger Einw. von Methanol bei Zimmertemperatur (J., MCLAURIN, *Am.* 38, 150). Bei 4—5-tägiger Einw. von Methanol auf ein Gemisch aus gleichen

Gewichtsmengen 3.5.6-Trichlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetal-(2) *(Hptw., S. 233)* und Tetrachlor-o-chinon (J., McL.). Aus „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther“ (Syst. No. 2766; s. Formel II) bei 7-tägiger Einw. von Methanol bei Zimmertemperatur (J., McL.) oder besser beim Kochen mit Methanol (J., CARLETON, *Am.* **39**, 501). Durch kurze Einw. von Methanol auf ein äquimolekulares Gemisch aus Tetrachlorbrenzcatechin und Tetrachlor-o-chinon (J., K., *Am.* **47**, 208). Durch Einw. von Methanol oder Natriummethylat auf 3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (J., K., *Am.* **47**, 208, 209). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 198°; löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Benzol (J., McL.). — Durch Reduktion mit Zinkstaub und SO_2 in heißem verdünntem Methanol erhält man 3.6.3′.4′.5′.6′-Hexachlor-4.5.2′-trioxy-2-methoxy-diphenyläther (J., K., *Am.* **47**, 209). Konz. Salzsäure wirkt nicht ein (J., McL.). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure wird Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther (Formel II) gebildet (J., McL.); geht bei kurzer Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 50—60° in die Verbindung $C_{13}H_7O_9NCl_6$ (s. u.) über (J., K., *Am.* **49**, 469). Bei Einw. von Natronlauge entsteht Chloranilsäure; mit Ammoniak erhält man eine purpurfarbene Lösung (J., McL.).

Verbindung $C_{13}H_7O_9NCl_6$. *B.* Durch kurze Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.6-Dichlor-4-methoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) in Eisessig bei 50—60° (JACKSON, KELLEY, *Am.* **49**, 469). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 202° und 208° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in Natronlauge. — Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein. Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung (s. u.) über.

Verbindung $C_{15}H_9O_{10}NCl_6 = C_{13}H_6O_9NCl_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{13}H_7O_9NCl_6$ (s. o.) beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (J., K., *Am.* **49**, 471). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol), Tafeln (aus Methanol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 146° (Zers.). Löslich in Aceton, Chloroform, CCl_4 und Benzol, weniger löslich in Methanol, unlöslich in Wasser.

3.6-Dichlor-4-methoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-acetoxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) $C_{15}H_8O_6Cl_6$ (s. nebenstehende Formel). Konstitution von der BEILSTEIN-Redaktion aus Analogiegründen gegeben. —

$$ClC{<}{\substack{C(O\cdot CH_3)\cdot C \\ CO\text{———}CO}}{>}CCl \quad \text{—O—} C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)$$

B. Aus 3.6-Dichlor-4-methoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (JACKSON, MCLAURIN, *Am.* **38**, 153; J., CARLETON, *Am.* **39**, 501). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 220° (J., C.). Löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin; schwer löslich in Alkalien (J., McL.). — Wird durch konz. Salpetersäure anscheinend nicht verändert (J., McL.). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther“ (Syst. No. 2766; s. S. 679 unten Formel II) (J., McL.). Einw. von starker Salzsäure bei 140°: J., McL.

3.6-Dichlor-4-äthoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) $C_{14}H_6O_5Cl_6$ (s. nebenstehende Formel) *(S. 377)*. *B.* Aus „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther“ (Syst. No. 2766; s. S. 679 unten Formel II) durch

$$ClC{<}{\substack{C(O\cdot C_2H_5)\cdot C \\ CO\text{———}CO}}{>}CCl \quad \text{—O—} C_6Cl_4(OH)$$

wiederholtes Kochen mit Alkohol (JACKSON, KELLEY, *Am.* **47**, 213). Neben „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther“ bei der Einw. von Alkohol auf ein Gemisch aus je 1 Mol Tetrachlorbrenzcatechin und Tetrachlor-o-chinon (J., K.). — Citronengelbe Tafeln (aus Benzol oder Benzol + Ligroin), Prismen (aus Alkohol oder Alkohol + Benzol). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 200° und 210°. — Verhalten beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 105° im Rohr: J., K.; bei 160° wird neben anderen Produkten Tetrachlorbrenzcatechin erhalten. Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf die Lösung in Eisessig bei 60° erhält man zwei Verbindungen von den Schmelzpunkten 210—215° (Zers.) bezw. 145—158° (Zers.) (J., K., *Am.* **49**, 472).

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-diol-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4), 2.5-Dioxy-chinon*** bezw. ***Cyclohexadien-(1.3)-diol-(2.3)-dion-(5.6), 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_4 = OC{<}{\substack{CH:C(OH) \\ C(OH):CH}}{>}CO$ bezw. $HC{<}{\substack{C(OH)\cdot C(OH) \\ CO\text{———}CO}}{>}CH$ *(S. 377)* (vgl. auch No. 1). *B.* Man erwärmt 2.5-Dianilino-p-chinon mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BRILL, *C.* **1917** I, 168). — Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: BR. — Chinhydron aus 2.5-Dioxy-chinon und 1.2.4.5-Tetraoxy-benzol. *B.* Man läßt Luft auf eine salzsaure Lösung von 1.2.4.5-Tetraoxy-

benzol einwirken oder man erwärmt 1.2.4.5-Tetraoxy-benzol mit 2.5-Dioxy-chinon und wenig Wasser auf dem Wasserbad (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 1217). Schwarze Krystalle mit gelbem Oberflächenschimmer. Beim Erhitzen sublimiert 2.5-Dioxy-chinon. — $Na_2C_6H_2O_4$. Absorptionsspektrum in 80%/₀igem Alkohol: BR.

2.5 - Dimethoxy - benzochinon - (1.4), 2.5 - Dimethoxy - chinon $C_8H_8O_4$ = $OC<\begin{smallmatrix}CH:C(O\cdot CH_3)\\C(O\cdot CH_3):CH\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 378).* *B.* Man trägt 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther in 50%/₀ige Salpetersäure bei 5° ein, fügt Wasser zu und bewahrt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur auf (FABINYI, SZÉKI, *B.* **44**, 2296). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 260° (Zers.).

2.5 - Dimethoxy - benzochinon - (1.4) - oxim - (1) bezw. **5-Nitroso-oxyhydrochinon-1.4 - dimethyläther, 5 - Nitroso - 2 - oxy - 1.4 - dimethoxy - benzol** $C_8H_9O_4N$ = $OC<\begin{smallmatrix}CH:C(O\cdot CH_3)\\C(O\cdot CH_3):CH\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$ bezw. (Benzolring mit HO, $O\cdot CH_3$, $CH_3\cdot O$, NO). Wurde von FABINYI, SZÉKI (*B.* **39**, 3682) irrtümlich als 4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) *(Hptw. Bd. VIII, S. 376)* beschrieben. — Zur Konstitution und Bildung vgl. F., Sz., *B.* **44**, 2293. — Ziegelrote Krystalle; verwandelt sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, schneller beim Verseifen seiner Acetylverbindung durch siedende verdünnte Laugen und Fällen mit Salzsäure in citronengelbe Nadeln. — Gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge 5-Nitroso-oxyhydrochinon-trimethyläther. Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther.

3 - Chlor - 2.5 - dioxy - benzochinon - (1.4), 3 - Chlor - 2.5 - dioxy - chinon $C_6H_3O_4Cl$ = $OC<\begin{smallmatrix}CCl:C(OH)\\C(OH):CH\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 378).*

S. 379, Z. 3 v. o. statt „(K., T.)" lies „(K., B. **23**, *899)".*

3.6 - Dichlor - 2.5 - diäthoxy - benzochinon - (1.4), Chloranilsäurediäthyläther $C_{10}H_{10}O_4Cl_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot C_2H_5)\\C(O\cdot C_2H_5):CCl\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 380).* Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BRILL, *C.* **1917** I, 168.

3.6-Dichlor-2.5-di-p-tolyloxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäure-di-p-tolyläther $C_{20}H_{14}O_4Cl_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CCl\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Man erwärmt mit wenig verd. Aceton angefeuchtetes Chloranil mit 2 Mol Kalium-p-kresylat und Wasser auf dem Wasserbad (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 711). — Aus Toluol umgelöst. F: 254—255°.

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-chinon, Bromanilsäure $C_6H_2O_4Br_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(OH)\\C(OH):CBr\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 382).* Gibt beim Erwärmen mit $KHSO_3$ und Wasser auf dem Wasserbad oder mit Zinn und Salzsäure 1.2.4.5-Tetraoxy-benzol (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 1216).

3.6-Dibrom-2.5-di-m-tolyloxy-benzochinon-(1.4), Bromanilsäure-di-m-tolyläther $C_{20}H_{14}O_4Br_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Man erwärmt Bromanil mit 2 Mol Alkali-m-kresylat in Wasser auf dem Wasserbad (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 711). — Lachsrote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 193°.

3.6-Dibrom-2.5-di-p-tolyloxy-benzochinon-(1.4), Bromanilsäure-di-p-tolyläther $C_{20}H_{14}O_4Br_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Man erwärmt Bromanil mit 2 Mol Alkali-p-kresylat und Wasser auf dem Wasserbad (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 711). — Lachsfarbene Nadeln (aus Toluol). F: 262—263° (Zers.; bei raschem Erhitzen).

3.6 - Dibrom - 2.5 - dibenzyloxy - benzochinon - (1.4), Bromanilsäuredibenzyläther $C_{20}H_{14}O_4Br_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5):CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Man erhitzt 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Natriumbenzylat in Äther (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1478). — Orangerote Platten (aus Naphtha). F: 146° (unkorr.). — Wird durch heißes Wasser langsam verseift.

3.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-benzochinon-(1.4), Bromanilsäurediacetat $C_{10}H_6O_6Br_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3):CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Durch Erwärmen von Bromanilsäure mit Essigsäureanhydrid (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1478). — Gelbe Platten (aus CCl_4). F: 205° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Äther.

6 - Brom - 3 - jod - 2.5 - diphenoxy - benzochinon - (1.4) (?) $C_{18}H_{10}O_4BrI$ = $OC<\substack{CBr:C(O\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot C_6H_5):CI}>CO$ (?). Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. den Artikel x-Brom-x-jod-x.x-diphenoxy-benzochinon-(1.4) (S. 684).

3.6-Dijod-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3.6-Dijod-2.5-dioxy-chinon, Jodanilsäure $C_6H_2O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(OH)\\C(OH):CI}>CO$. *B.* Man erhitzt 3.6-Dijod-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal mit 1n-Natronlauge (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 712). — Rote Nadeln (aus Benzol), die an der Luft verwittern; wird aus konzentrierter wäßriger Lösung durch starke Schwefelsäure in Form gelbroter Krystalle, durch verd. Säuren als roter Niederschlag gefällt; beginnt bei 205° sich zu zersetzen (T., H.). — $Ag_2C_6O_4I_2$. Dunkelrot, amorph (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1479). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und verd. Säuren.

3.6 - Dijod - 2.5 - dimethoxy - benzochinon - (1.4), Jodanilsäuredimethyläther $C_8H_6O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(O\cdot CH_3)\\C(O\cdot CH_3):CI}>CO$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 3.6-Dijod-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal (S. 683) mit wenig Essigsäureanhydrid (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1477). — Hellrote Nadeln (aus Methanol). F: 196° (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, CCl_4 und Benzol, unlöslich in Äther, kaltem Alkohol und Wasser. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Jodanilsäure.

3.6 - Dijod - 2 - oxy - 5 - äthoxy - benzochinon - (1.4), Jodanilsäuremonoäthyläther $C_8H_6O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(O\cdot C_2H_5)\\C(OH)\!=\!\!=\!CI}>CO$. *B.* Aus 10 g Jodanil, 50 cm³ Alkohol und 10 cm³ 50%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 561). — Rote Nadeln (aus Naphtha). Empfindlich gegen Feuchtigkeit. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen, ist bei 180° noch nicht völlig geschmolzen. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CCl_4, Eisessig, CS_2, Benzol, Essigester und Nitrobenzol, schwer löslich in kaltem Wasser mit purpurroter Farbe. — Wird durch siedendes Wasser oder durch konz. Salpetersäure zersetzt. Ist gegen konz. Salzsäure beständig. Einw. einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung: J., B. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.6-Dijod-2-äthoxy-5-acetoxy-benzochinon-(1.4). Liefert mit Anilin in Alkohol das Anilinsalz des 3.6-Dijod-2-oxy-5-anilino-benzochinons-(1.4). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe. — $KC_8H_5O_4I_2 + H_2O$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe. — $AgC_8H_5O_4I_2$. Braun. Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser mit hellpurpurroter Farbe; leicht löslich in Ammoniak mit roter Farbe.

3.6-Dijod-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4), Jodanilsäurediäthyläther $C_{10}H_{10}O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(O\cdot C_2H_5)\\C(O\cdot C_2H_5):CI}>CO$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 3.6-Dijod-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetal mit wenig Essigsäureanhydrid (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1477). Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer oder alkoholischer Natronlauge auf Jodanil (J., B., *Am. Soc.* **36**, 561, 563). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 186° unkorr.). — Gibt beim Erwärmen mit Wasser langsam, mit Natronlauge schnell Jodanilsäure.

3.6 - Dijod - 2.5 - diphenoxy - benzochinon - (1.4), Jodanilsäurediphenyläther $C_{18}H_{10}O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(O\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot C_6H_5):CI}>CO$. *B.* Man erwärmt Jodanil mit etwas mehr als 2 Mol Natriumphenolat in Wasser auf dem Wasserbad (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 710). — Lachsfarbene Krystalle (aus Toluol). F: 290° (T., H.). — Einw. von Natronlauge: T., H. Wird durch Phenylhydrazin in heißem Eisessig zu 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-hydrochinon reduziert (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1477). Liefert mit 4 Mol Natriummethylat in Methanol 3.6-Dijod-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal; analog verläuft die Reaktion mit Natriumäthylat (T., H.). Beim Erwärmen mit Anilin erhält man 2.5-Dianilino-p-chinon und 3-Jod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1) (T., H.).

3.6 - Dijod - 2.5 - di - p - tolyloxy - benzochinon - (1.4), Jodanilsäuredi - p - tolyläther $C_{20}H_{14}O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CI}>CO$. *B.* Man erwärmt Jodanil mit 2 Mol Alkali-p-kresylat in Wasser (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 711). — F: 272—274° (Zers.).

3.6 - Dijod - 2.5 - dibenzyloxy - benzochinon - (1.4), Jodanilsäuredibenzyläther $C_{20}H_{14}O_4I_2$ = $OC<\substack{CI:C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5):CI}>CO$. *B.* Man erwärmt 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Natriumbenzylat in Benzol (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1478). — Orangerote Platten (aus Naphtha + wenig Benzol). F: 160° (unkorr.). — Gibt beim Erwärmen mit Wasser Jodanilsäure.

Bis-[3.6-dijod-5-oxy-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-äther, Hemiäther der Jodanilsäure $C_{12}H_2O_7I_4 = \left[HO\cdot C<^{CO\cdot CI}_{CI\cdot CO}>C\cdot\right]_2O$. *B.* Man behandelt 10 g Jodanil, suspendiert in 15 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser, mit 15 cm³ 50%iger wäßriger Natronlauge (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 556). — Rote Nadeln oder rote toluolhaltige Platten (aus Toluol). Zersetzt sich von 215° ab. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, schwer löslich in heißem Chloroform, CS_2 und Benzol; löslich in Wasser mit purpurroter Farbe. — Färbt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft braunschwarz. Wird durch konz. Salpetersäure zersetzt. Beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von Natronlauge entsteht Jodanilsäure. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid 3.6-Dijod-2.5-diacetoxy-benzochinon-(1.4). Beim Erwärmen mit Anilin erhält man 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4); Einw. einer alkoh. Anilinlösung: J., B., *Am. Soc.* **36**, 560. — Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — **Natriumsalz.** Vgl. hierüber J., B.

3.6-Dijod-2-äthoxy-5-acetoxy-benzochinon-(1.4), Jodanilsäure-äthyläther-acetat $C_{10}H_8O_5 = OC<^{CI=\!=C(O\cdot C_2H_5)}_{C(O\cdot CO\cdot CH_3):CI}>CO$. *B.* Durch Erwärmen von 3.6-Dijod-2-oxy-5-äthoxy-benzochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 567). — Orangerote Prismen (aus Naphtha). F: 166° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. — Bei Einw. von Natronlauge entsteht Jodanilsäure. Liefert mit Anilin in kaltem Alkohol 3.6-Dijod-2-äthoxy-5-anilino-benzochinon-(1.4) und eine kleine Menge 3.6-Dijod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4); in warmem Alkohol entsteht die letzte Verbindung als Hauptprodukt.

3.6-Dijod-2.5-diacetoxy-benzochinon-(1.4), Jodanilsäurediacetat $C_{10}H_6O_6I_2 = OC<^{CI:C(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{C(O\cdot CO\cdot CH_3):CI}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Jodanilsäure oder auf Bis-[3.6-dijod-5-oxy-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-äther (s. o.) (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 560). — Gelbe Platten (aus Naphtha + Benzol). Bei 190° beginnt Zersetzung; schmilzt bei 270° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, CCl_4 und Benzol. — Wird durch heißes Wasser oder kalte Natronlauge schnell zu Jodanilsäure verseift.

3.6-Dijod-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal $C_{10}H_{14}O_6I_2 = CH_3\cdot O\cdot(HO)C<^{CI:C(O\cdot CH_3)}_{C(O\cdot CH_3):CI}>C(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) durch Einw. von 4 Mol Natriummethylat in Methanol (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 712). Durch Einw. von Natriummethylat in Methanol auf Jodanil (T., H.). — Fast farblose Masse. Etwas löslich in organischen Lösungsmitteln (T., H.). — Beim Erwärmen mit 1n-NaOH erhält man Jodanilsäure (T., H.). Liefert bei kurzem Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid Jodanilsäuredimethyläther (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1477).

3.6-Dijod-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetal $C_{14}H_{22}O_6I_2 = C_2H_5\cdot O\cdot(HO)C<^{CI:C(O\cdot C_2H_5)}_{C(O\cdot C_2H_5):CI}>C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) durch Einw. von 4 Mol Natriumäthylat in Alkohol (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 711). — Krystalle. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in anderen organischen Lösungsmitteln (T., H.). — Färbt sich an der Luft hellgelb. — Beim Erhitzen auf 140° oder beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht eine rote Verbindung (Jodanilsäurediäthyläther?) (T., H.). Durch kurzes Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid entsteht Jodanilsäurediäthyläther (S. 682) (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1477).

3.6-Dinitro-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3.6-Dinitro-2.5-dioxy-chinon, Nitranilsäure $C_6H_2O_8N_2 = OC<^{C(NO_2):C(OH)}_{C(OH):C(NO_2)}>CO$ *(S. 384).* Zur Darstellung aus Hydrochinondiacetat vgl. a. NIETZKI, *B.* **43**, 3458.

3. ***Cyclohexadien-(1.4)-diol-(1.5)-dion-(3.6), 2.6-Dioxy-benzochinon-(1.4), 2.6-Dioxy-chinon*** $C_6H_4O_4 = OC<^{CH:C(OH)}_{CH:C(OH)}>CO$.

2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4), 2.6-Dimethoxy-chinon $C_8H_8O_4 = OC<^{CH:C(O\cdot CH_3)}_{CH:C(O\cdot CH_3)}>CO$ *(S. 385).* Färbt Wolle und andere Proteine (SCHARWIN, *Z. ang. Ch.* **26**, 254).

4. ***Derivat eines Dioxy-benzochinons-(1.4)*** $C_6H_4O_4$ = $(HO)_2C_6H_2(:O)_2$ ***mit unbekannter Stellung der OH-Gruppen.***

x-Brom-x-jod-x.x-diphenoxy-benzochinon-(1.4), Bromjoddiphenoxychinon $C_{18}H_{10}O_4BrI$ = $(C_6H_5\cdot O)_2C_6BrI(:O)_2$. *B.* Man erwärmt x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon-(1.4) (S. 350) oder 6-Brom-2.3.5-trijod-benzochinon-(1.4) (S. 350) mit 2 Mol Kaliumphenolat in Wasser auf dem Wasserbad (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 709). — Lachsfarbene Krystalle (aus Toluol). F: 282—283°. Löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Ligroin. — Wird durch Alkalien verseift.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.3.4-Trioxy-benzaldehyd, Pyrogallolaldehyd*** $C_7H_6O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CHO$ *(S. 388).* Gibt mit Thorium- und Zirkonsalzen in wäßr. Lösung gelbe Färbungen (KASERER, *Ch. Z.* **42**, 170).

2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzaldehyd und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2258). — Nadeln. F: 30°. Kp_{12}: 168—170°.

2. ***2.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.4.5-Trioxy-benzaldehyd Oxyhydrochinonaldehyd*** $C_7H_6O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CHO$.

2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd, Asarylaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$ *(S. 389).* *B.* Durch Oxydation von Asaron (E gw. Bd. VI, S. 555) mit Äthylnitrit in alkoh. Salzsäure (FABINYI, SZÉKI, *B.* **50**, 1339). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Asaron in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** I, 65; *G.* **51** II, 139). — F: 112—113° (A.). — Asarylaldehyd liefert beim Erwärmen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (FABINYI, SZÉKI, *B.* **43**, 2676) oder bei Einw. von 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (Sz., *B.* **44**, 1479) Tris-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-methan.

2.4.5-Trimethoxy-benzaldoxim, Asarylaldoxim $C_{10}H_{13}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 389).* *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf N-Phenyl-[2.4.5-trimethoxy-benzaldehyd]-isoxim (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** I, 65; *G.* **51** II, 139).

3. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-benzaldehyd, Phloroglucinaldehyd*** $C_7H_6O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CHO$ *(S. 390).* *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phloroglucin, Bromcyan und $ZnCl_2$ in absol. Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (KARRER, *Helv.* **2**, 94).

4. ***3.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-benzaldehyd, Gallusaldehyd*** $C_7H_6O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Man verseift 3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd in Alkohol mit 7,4%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur in Wasserstoff-Atmosphäre oder man verseift 3.4.5-Triacetoxy-benzaldehyd mit Kaliumacetat in siedendem Alkohol in Wasserstoff-Atmosphäre (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 598). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Färbt sich bei schnellem Erhitzen von 180° an braun und schmilzt bei 212° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und heißem Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin und CCl_4. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung sofort. — Gibt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösung wird durch Calciumcyanid goldgelb gefärbt. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 234—236° (Zers.).

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehyd, Syringaaldehyd $C_9H_{10}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CHO$ *(S. 391).* *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoylameisensäure beim Kochen mit Dimethyl-p-toluidin (MAUTHNER, *A.* **395**, 277). — Krystalle (aus Ligroin). F: 113°. Kp_{14}: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Nitromethan in alkoh. Kalilauge bei —5° ω-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-styrol (M., *J. pr.* [2] **92**, 200). Mit Acetophenon in alkoh. Natronlauge erhält man [4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzal]-diacetophenon. Beim Erwärmen mit Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad entsteht 2-Phenyl-4-[3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5). Beim Kochen mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure in Alkohol erhält man 2-[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 216—217°.

3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$ *(S. 391).* *B.* Man löst Gallusaldehyd unter Luftausschluß in 2 n-Natronlauge und behandelt die Lösung bei

50—60° mit Dimethylsulfat (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 51, 601). Durch Reduktion von 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid in siedendem Toluol mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (SPÄTH, *M.* 40, 141). Man behandelt 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-phenylimid-chlorid mit $SnCl_2$ in Alkohol und kocht das erhaltene Zinndoppelsalz mit verd. Schwefelsäure (SONN, MÜLLER, *B.* 52, 1934). — F: 74—75° (R., Z.; S., M.), 78° (SP.). — Bei Umsetzung von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in Alkohol mit Nitromethan in alkoh. bezw. methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung erhält man ω-Nitro-3.4.5-trimethoxy-styrol (SP., *M.* 40, 144; MAUTHNER, *J. pr.* [2] 92, 199). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 201—202° (R., Z.).

3.4.5-Triacetoxy-benzaldehyd $C_{13}H_{12}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Man reduziert 3.4.5-Triacetoxy-benzoylchlorid in siedendem Xylol mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 51, 598). — Hellgelbe Masse. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei raschem Erhitzen bei 186—187° (Zers.).

3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd $C_{13}H_{12}O_{10} = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von 3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid in siedendem Xylol mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 51, 591). — Gelbliche amorphe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht. — Entwickelt beim Erhitzen von 204° ab CO_2 und färbt sich bei 216° allmählich dunkel unter Bildung einer sehr geringen Menge einer Verbindung vom Schmelzpunkt 74—75° (3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd?; das Semicarbazon schmilzt bei 219°).

3.4.5-Trimethoxy-benzaldoxim $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH{:}N\cdot OH$ *(S. 391).*

S. 391, Z. 28 v. o. statt „Natrium und" lies „Natriumamalgam und Eisessig in".

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehydhydrazon, Syringaaldehydhydrazon $C_9H_{12}O_3N_2 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CH{:}N\cdot NH_2$. *B.* Aus Syringaaldehyd und Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (MAUTHNER, *A.* 395, 279). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Äther und Petroläther.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 4-Acetyl-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-acetophenon, Gallacetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 393).* Liefert beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure Krystalle vom Schmelzpunkt 255—260° (Zers.) (COHN, *P. C. H.* 53, 31). — Anwendung zum Pelzfärben: Höchster Farbw., D. R. P. 284854; *C.* 1915 II, 211; *Frdl.* 12, 547.

Verbindung $C_8H_6O_4Cl_2Sn$. *B.* Aus Gallacetophenon und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *B.* 44, 2661). Tiefgelbes benzolhaltiges Pulver. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in Pyridin mit orangegelber Farbe, in absol. Alkohol mit bräunlichgelber Farbe. Einw. von Wasser: PF.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon, Gallacetophenon-3.4-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 393).* Krystalle. F: 83° (BARGELLINI, *G.* 46 I, 252). — Liefert bei der Behandlung mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung bei Gegenwart von Ferrosulfat und nachfolgendem Kochen der angesäuerten Lösung 2.5-Dioxy-3.4-dimethoxy-acetophenon.

2.3.4-Trimethoxy-acetophenon, Gallacetophenon-trimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 393).* *B.* Aus Pyrogalloltrimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1551) oder (in geringer Menge) in Gegenwart von wasserfreiem Ferrichlorid (HARDING, *Soc.* 105, 2797). — F: 14—15°; Kp_{12}: 165° (M., H.); Kp: 295—297° (HARD.). — Bei Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht ein x-Brom-2.3.4-trimethoxy-acetophenon (M., H.). Gibt mit kalter konz. Salpetersäure 5 (oder 6)-Nitro-2.3.4-trimethoxy-acetophenon (isoliert als 5 (oder 6)-Nitro-2.3.4-trimethoxy-ω-piperonyliden-acetophenon; Syst. No. 2842); beim Kochen mit konz. Salpetersäure erhält man Bis-[5 (oder 6)-nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4580) (HARD.).

Gallacetophenondiacetat $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. Die Einheitlichkeit dieser Verbindung ist fraglich. — *B.* Man erhitzt Pyrogalloltriacetat ½ Stde. mit $ZnCl_2$ auf 130—135° (HELLER, *B.* 45, 2392). — Krystalle (aus Eisessig). F: 217—219°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in heißem Toluol, sehr wenig in Äther

und Ligroin; löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. Natronlauge gibt beim Erhitzen erst eine gelbe, dann eine grünlichblaue Färbung, zuletzt einen dunkelbraunen Niederschlag.

5.6-Dimethoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure, Gallacetophenon-3.4-dimethyläther-2-essigsäure $C_{12}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon mit Bromessigester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung und verseift das Reaktionsprodukt mit warmer alkoh. Kalilauge (v. GRAFFENRIED, v. KOSTANECKI, *B.* 43, 2157). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104—106°. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 6.7-Dimethoxy-3-methyl-cumaron.

ω-Chlor-2.3.4-triacetoxy-acetophenon, ω-Chlor-gallacetophenon-triacetat $C_{14}H_{13}O_7Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-gallacetophenon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1550). — Krystalle (aus Eisessig). F: 100—101°. — Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton ein Produkt, das bei Einw. von alkoh. Salzsäure 2.3.4-Trioxy-benzoesäure gibt.

x-Brom-2.3.4-trimethoxy-acetophenon, x-Brom-gallacetophenon-trimethyläther $C_{11}H_{13}O_4Br = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2OBr$. *B.* Man erwärmt Gallacetophenontrimethyläther mit 1 Mol Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1551). — Krystalle (aus Äther). F: 50—51°. Kp_{12}: 174—176°. — Spaltet beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder bei Einw. von Natriumjodid in Aceton leicht Brom ab; dagegen werden beim Kochen mit alkoh. Kaliumacetat-Lösung nur geringe Mengen Brom abgespalten.

ω-Jod-2.3.4-triacetoxy-acetophenon, ω-Jod-gallacetophenon-triacetat $C_{14}H_{13}O_7I = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus ω-Chlor-gallacetophenon-triacetat bei Einw. von Natriumjodid in Aceton (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1550). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 139—140°. — Einw. von Hexamethylentetramin in siedendem Chloroform: M., H.

ω-Azido-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Azido-gallacetophenon $C_8H_7O_4N_3 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus ω-Chlor-gallacetophenon und Natriumazid in heißem Wasser (BARGER, EWINS, *Soc.* 97, 2260). — Tafeln (aus Xylol). F: 155°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure 2.3.4-Trioxy-ω-amino-acetophenon (Syst. No. 1879).

2. ***2.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 5-Acetyl-oxyhydrochinon, 2.4.5-Trioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Oxyhydrochinon-triacetat mit $ZnCl_2$ in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von Eisessig oder Chloressigsäure auf 140° (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* 40 II, 349). Durch Oxydation von 2.4-Dioxy-acetophenon mit Kaliumpersulfat in Natronlauge und Erwärmen der angesäuerten Lösung (B., *G.* 43 I, 170). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 200—202° (Zers.) (B., A.). Fast unlöslich in Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in Chloroform und CS_2, löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, leicht löslich in Pyridin; löslich in verd. Natronlauge mit gelbgrüner Farbe (B., A.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6.7-Diacetoxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) und eine Verbindung vom Zersetzungspunkt ca. 245° (B., *G.* 43 I, 174). — Gibt mit wenig $FeCl_3$ eine grüne, mit viel $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung (B., *G.* 43 I, 171). Die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure orangerot (B., A., *G.* 40 II, 350).

2.5-Dioxy-4-methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon mit Kaliumpersulfat in Natronlauge bei Gegenwart von $FeSO_4$, säuert an und erhitzt (BARGELLINI, AURELI, *R. A. L.* [5] 20 II, 121). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, löslich in warmem Benzol, Aceton und Chloroform. — Liefert ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 215° (gelbliches Krystallpulver aus verd. Alkohol). — Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

2.4-Dioxy-5-methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon in Essigsäure mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (BARGELLINI, AURELI, *R. A. L.* [5] 20 II, 123). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 166°. — Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rot.

2-Oxy-4.5-dimethoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_4 = HO\cdot(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-4-methoxy-acetophenon, Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol (BARGELLINI, AURELI, *R. A. L.* [5] 20 II, 122). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. — Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ grün.

2.4.5-Trimethoxy-acetophenon $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (RZHGRODSKI, TAMBOR, *B.* 43, 1965; BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* 40 II, 343). Aus 2.4.5-Trioxy-acetophenon

oder dessen Diacetat durch Einw. von Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol (B., Avr., *G.* **40** II, 352; vgl. B., *G.* **43** I, 165). Aus 2.5-Dioxy-4-methoxy-acetophenon oder 2-Oxy-4.5-dimethoxy-acetophenon bei Einw. von Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol (B., Aureli, *R. A. L.* [5] **20** II, 122). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 102° (B., Avr.), 102—103° (R., T.). Kp_{33}: 285—290°; schwer löslich in siedendem Petroläther, löslich in warmem Benzol und Äthylenbromid, leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Aceton (B., Avr.). — Bei Oxydation mit Permanganat in wäßr. Lösung entsteht Asaronsäure (Syst. No. 1135) (B., Avr.). — Die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz von Salpetersäure rot (B., Avr.).

4.5-Dimethoxy-2-acetoxy-acetophenon $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.5-dimethoxy-acetophenon (Bargellini, Aureli, *R. A. L.* [5] **20** II, 123). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform.

Diacetat des 2.4.5-Trioxy-acetophenons $C_{12}H_{12}O_6 = HO\cdot (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Bargellini, *G.* **43** I, 167. — *B.* Aus Oxyhydrochinontriacetat beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von Eisessig oder Chloressigsäure auf 140° (B., Avrutin, *G.* **40** II, 349). — Schuppen (aus Benzol). F: 165—166°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Aceton, löslich in siedendem Wasser, schwer in Chloroform und CS_2, unlöslich in Ligroin (B., A.). — Beim Kochen mit 66%iger Schwefelsäure werden beide Acetylgruppen abgespalten, heiße konzentrierte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung völlig (B.). Liefert mit Dimethylsulfat und Natriummethylat in Methanol 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (B., A.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man 6.7-Diacetoxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) und eine Verbindung vom Zersetzungspunkt ca. 245° (B.). — Gibt mit wenig $FeCl_3$ eine grüne, mit viel $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung (B.).

5-Methoxy-2.4-diacetoxy-acetophenon $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3\cdot O\cdot (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-5-methoxy-acetophenon (Bargellini, Aureli, *R. A. L.* [5] **20** II, 124). — Nadeln (aus Wasser). F: 127—128°.

4-Methoxy-2.5-diacetoxy-acetophenon $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3\cdot O\cdot (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-4-methoxy-acetophenon (Bargellini, Aureli, *R. A. L.* [5] **20** II, 121). — Nadeln (aus Wasser). F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

2.4.5-Triacetoxy-acetophenon $C_{14}H_{14}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des 2.4.5-Trioxy-acetophenons oder seines Diacetylderivats mit Acetylchlorid (Bargellini, *G.* **43** I, 173, 174). — Krystalle (aus CCl_4). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. — Beim Erwärmen mit $AlCl_3$ auf 140° entsteht eine gelbe Verbindung $(C_2H_2O)_x$ vom Schmelzpunkt 186—187° (B., *G.* **43** I, 167 Anm.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen grün.

2.4.5-Trimethoxy-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Hydroxylamin in verd. Alkohol (Bargellini, Avrutin, *G.* **40** II, 345). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126—127°.

2.4.5-Trimethoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Semicarbazid-acetat in verd. Methanol (B., A., *G.* **40** II, 345). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186—188°.

3. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2-Acetyl-phloroglucin, 2.4.6-Trioxy-acetophenon, Phloracetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 394)*[1]. Zur Konstitution vgl. Heller, *B.* **48**, 1286. — *B.* Durch Verseifung von 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin oder von 2.4-Diacetyl-phloroglucin mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (He., *B.* **45**, 423). Man kocht das Sulfat des Methyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-ketimids (S. 688) mit Wasser (Hoesch, *B.* **48**, 1129). Entsteht aus dem Lacton der untenstehenden Formeln (Syst. No. 2626) sowie aus 2.4.6-Trioxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure-äthylester oder 2.4.6-Trioxy-3.5-dicarbäthoxy-benzoylessigsäure-

CO——O

HO· ⟨ ⟩ ·OH

——C:CH·CO₂·C₂H₅ → $C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$

OH

oder

$C_2H_5\cdot O_2C$

HO· ⟨ ⟩ O CO

CO CH_2

OH

[1]) Über eine Verbindung von abweichenden Eigenschaften, der gleichfalls die Konstitution des 2-Acetyl-phloroglucins zugeschrieben wird, vgl. Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1798; Sen, Ghosh, *Soc.* **117**, 62. Die Vermutung der Letztgenannten, daß es sich nur um Unterschiede im Krystallwasser-Gehalt handle, ist unzutreffend (Leuchs, Priv.-Mitt.).

äthylester beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—170° (LEUCHS, SPERLING, *B.* **48**, 151). — Nadeln (aus Wasser) mit 1 Mol H_2O; wird bei 140° wasserfrei (HE., *B.* **45**, 423). Sintert bei 200°; schmilzt wasserfrei bei 218° (L., SP.; L., Priv.-Mitt.; HOE.; vgl. a. HE., *B.* **48**, 1287). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform; löslich in ca. 2600 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur; leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe; löslich in Natriumacetatlösung bei gelindem Erwärmen (HE., *B.* **45**, 423; vgl. L., SP., *B.* **48**, 152). — Bei Einw. von konz. Kalilauge oder beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat-Lösung im Rohr auf 100° oder beim Erhitzen mit 1n-Salzsäure im Rohr auf 130° entsteht Phloroglucin (HE., *B.* **45**, 2389 Anm. 2; *B.* **48**, 1287). — Gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine rote Färbung (HE., *B.* **45**, 424; HOE.).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon, Phloracetophenon-2.4-dimethyläther, Xanthoxylin $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 394)*. Zur Konstitution des Xanthoxylins vgl. SEMMLER, SCHOSSBERGER, *B.* **44**, 2890. — *V.* In den Früchten von Xanthoxylum alatum Roxb. (STENHOUSE, *A.* **89**, 252; **104**, 236; vgl. *Gildem.-Hoffm.*, 3. Aufl. Bd. II [Leipzig 1929], S. 917) und im äther. Öl von Xanthoxylum Aubertia DC. (SE., SCH., *B.* **44**, 2890). Kommt nicht in den Früchten von Xanthoxylum piperitum DC. vor (THOMS, *C.* **1915** II, 1186). — *B.* Man destilliert die Früchte von Xanthoxylum alatum mit Wasserdampf (ST., *A.* **104**, 237). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (ST., *A.* **89**, 253). — Gibt mit Salpetersäure Oxalsäure (ST., *A.* **104**, 239).

Methyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-ketimid, Phloracetophenonimid $C_8H_9O_3N = (HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):NH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phloroglucin und Acetonitril in Äther entsteht das Hydrochlorid (HOESCH, *B.* **48**, 1129). — Die freie Base ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in 2.4.6-Trioxy-acetophenon und Ammoniak. — $2C_8H_9O_3N + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in verd. Schwefelsäure, leicht in Salzsäure. Beim Kochen mit Wasser entsteht 2.4.6-Trioxy-acetophenon.

4. ***3.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 5-Acetyl-pyrogallol, 3.4.5-Trioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$.

3.4.5-Trimethoxy-acetophenon $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in Benzol + Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **82**, 276). Bei längerem Erwärmen von 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäurenitril mit Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol auf dem Wasserbad (HARDING, *Soc.* **105**, 2796). Aus Methyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 60° (M., *J. pr.* [2] **92**, 196). Durch Oxydation von 3.4.5-Trimethoxy-1-isopropenyl-benzol mit Ozon in 70%iger Essigsäure bei 50° (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 523). Entsteht bei längerem Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäureäthylester mit 25%iger Schwefelsäure (M., *J. pr.* [2] **82**, 278). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72° (M.), 77—79° (H.), 78° (korr.) (B., I.). Kp_{10}: 173—174° (M., *J. pr.* [2] **82**, 277); Kp_{16}: 185—186° (SPÄTH, *M.* **40**, 152); Kp_{40}: 220—224° (B., I.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Petroläther (M., *J. pr.* [2] **82**, 279). — Gibt mit konz. Salpetersäure in Eisessig 5-Nitro-pyrogalloltrimethyläther (H.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 195—196° (M., *J. pr.* [2] **82**, 279).

3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 102—103° (SPÄTH, *M.* **40**, 152).

3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 178—179° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **82**, 280). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin, Äther, Petroläther und kaltem Wasser.

5. ***2.4.1²-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.ω-Trioxy-acetophenon, Fisetol*** $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „Fisetol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

[Formel: HO·C₆H₃(OH)·CO·CH₂·OH mit Ringbezifferung 1–6, OH in 2, HO in 4, ω an CH₂]

2.ω-Dioxy-4-methoxy-acetophenon, Fisetol-4-methyläther $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot (HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4-Methoxy-2.ω-diacetoxy-acetophenon mit alkoh. Kalilauge (TAMBOR, DU BOIS, *B.* **51**, 751). — Schuppen (aus Alkohol). F: 128°.

2.4-Dioxy-ω-äthoxy-acetophenon, Fisetol-ω-äthyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von Äthoxyacetonitril und Resorcin in Äther bei Gegenwart von $ZnCl_2$ ein und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser

(SONN, *B.* 52, 927). — Prismen (aus Wasser); enthält Krystallwasser, das an der Luft entweicht. F: 136—137° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther, löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Ligroin. — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine bordeauxrote Färbung.

2.4-Dimethoxy-ω-äthoxy-acetophenon, Fisetol-2.4-dimethyläther-ω-äthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-ω-äthoxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SONN, *B.* 52, 928). — Platten (aus Ligroin). F: 56—57°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser.

2.4.ω-Triäthoxy-acetophenon, Fisetol-triäthyläther $C_{14}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 396)*. *B.* Aus 2.4-Dioxy-ω-äthoxy-acetophenon und Diäthylsulfat in verd. Kalilauge (SONN, *B.* 52, 928). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 66°.

2.4-Dioxy-ω-phenoxy-acetophenon, Fisetol-ω-phenyläther $C_{14}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenoxyacetonitril und Resorcin in Äther bei Gegenwart von $ZnCl_2$ ein und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (SONN, *B.* 52, 927). — Platten (aus Alkohol). Sintert von 200° an und schmilzt bei 204—205° (unkorr.). Löslich in heißem Aceton und Essigester, schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Äther und Wasser.

2.4-Dimethoxy-ω-phenoxy-acetophenon, Fisetol-2.4-dimethyläther-ω-phenyläther $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ *(S. 396)*. *B.* Aus 2.4-Dioxy-ω-phenoxy-acetophenon und Dimethylsulfat in Natronlauge (SONN, *B.* 52, 927). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Essigester und Benzol, löslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin.

2.4-Dimethoxy-ω-acetoxy-acetophenon, Fisetol-2.4-dimethyläther-ω-acetat (?) $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Kochen von ω-Brom-2.4-dimethoxy-acetophenon mit Kaliumacetat und Acetanhydrid (SONN, *B.* 52, 926). — Prismen (aus Ligroin). F: 75°.

4-Methoxy-2.ω-diacetoxy-acetophenon, Fisetol-4-methyläther-2.ω-diacetat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot (CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt ω-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon in kleinen Mengen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TAMBOR, DU BOIS, *B.* 51, 750). — Schuppen (aus Alkohol). F: 86°. — Wird durch alkoh. Kalilauge zu Fisetol-4-methyläther verseift.

6. ***3.4.1¹-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 3.4.ω-Trioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

ω-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon, Veratroyl-carbinol $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Acetats mit Wasser und Bariumcarbonat (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 129). — Krystalle. F: 86—87°.

3.4-Dimethoxy-ω-acetoxy-acetophenon $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht ω-Brom-3.4-dimethoxy-acetophenon mit wasserfreiem Kaliumacetat in absol. Alkohol unter Zugabe von etwas Natriumjodid (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 128). — Tafeln (aus Äther). F: 91—92°.

7. ***3.4.5-Trioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

3.4.5-Trimethoxy-phenylacetaldehyd $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CHO$ *(S. 396)*. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-1-allyl-benzol bei der Oxydation mit Ozon in einem Benzol-Wasser-Gemisch (MAUTHNER, *A.* 414, 253).

8. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Dioxy-p-xylochinon, Dioxy-phloron*** $C_8H_8O_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):C(CH_3)}{C(CH_3):C(OH)}>CO$ *(S. 397)*. Liefert in Chloroform bei Oxydation mit Ozon unter Kühlung Essigsäure und Oxalsäure (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 12). Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in Natronlauge entsteht Essigsäure.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_4$.

1. ***2.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.5-Trioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Äthyl-[2-oxy-4.5-dimethoxy-phenyl]-keton, 2-Oxy-4.5-dimethoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2.4.5-Trimethoxy-propiophenon bei Einw. von Propionylchlorid auf 1.2.4-Trimethoxy-benzol in CS_2 in Gegenwart

von $AlCl_3$ (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 21; *G.* **41** II, 449). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester und warmem Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung grün.

Äthyl-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethoxy-propiophenon $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-4.5-dimethoxy-propiophenon bei Einw. von Propionylchlorid auf 1.2.4-Trimethoxy-benzol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 24; *G.* **41** II, 43; B., MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 18, 21; *G.* **41** II, 445, 449). Aus 2-Oxy-4.5-dimethoxy-propiophenon und Dimethylsulfat in Natronlauge (B., M., *R. A. L.* [5] **20** II, 23; *G.* **41** II, 451). Beim Kochen von Asarondibromid (Ergw. Bd. VI, S. 553) mit alkoh. Kalilauge (PAOLINI, *G.* **40** I, 114). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 106—108° (B.; P.). Kp_{13}: 186° (P.). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Einschmelzrohr entsteht Propionsäure (P.). Liefert mit Amylnitrit und Salzsäure 2.4.5-Trimethoxy-α-oximino-propiophenon (B., M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün (B.). Mit Nitroprussidnatrium entsteht in verd. Kalilauge eine rote, bald hellgelb werdende Färbung (B.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 113° (B., M.).

4.5-Dimethoxy-2-acetoxy-propiophenon $C_{13}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-4.5-dimethoxy-propiophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 22; *G.* **41** II, 450). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

2.4.5-Trimethoxy-propiophenonoxim $C_{12}H_{17}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-propiophenon und Hydroxylamin in verd. Alkohol (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 26; *G.* **41** II, 47). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106—108°.

2.4.5-Trimethoxy-propiophenonsemicarbazon $C_{13}H_{19}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-propiophenon und Semicarbazid in verd. Alkohol (PAOLINI, *G.* **40** I, 116) oder verd. Methanol (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 25; *G.* **41** II, 46). — Blättchen (aus verd. Alkohol), F: 182—183° (P.); Prismen (aus Wasser), F: 166—167° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (B.).

2. ***3.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 3.4.5-Trioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Äthyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-keton, 3.4.5-Trimethoxy-propiophenon $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 60° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **92**, 197). Bei der Oxydation von γ-[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-β-amylen in 70%iger Essigsäure mit Ozon bei 60° (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 525). — Nadeln (aus Ligroin). F: 53,5° (korr.); Kp_{40}: 210° (B., I.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigsäure und Benzol, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (B., I.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 170° bis 171° (M.), 183—184° (korr.) (B., I.).

3. ***2.5.1²-Trioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[2.5-dioxy-benzoyl]-carbinol, 2.5.α-Trioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

Methyl-[2.5-dimethoxy-benzoyl]-carbinol, α-Oxy-2.5-dimethoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-2-oxy-5-methoxy-propiophenon durch längere Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1176). — Kp_{15}: 172—175°. $D_4^{13,5}$: 1,1485. $n_\alpha^{13,4}$: 1,5303; $n_D^{13,4}$: 1,535; $n_\beta^{13,4}$: 1,5500.

4. ***5.6.1¹-Trioxy-2²-oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 3.4-Dioxy-2-oxymethyl-phenylacetaldehyd*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

3.4-Dimethoxy-2-oxymethyl-phenylacetaldehyd $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Man oxydiert α-Isoberberidol (= 3.4-Dimethoxy-4'.5'-methylendioxy-2-oxymethyl-2'-vinyl-stilben vom Schmelzpunkt 90°; Syst. No. 2734) mit $KMnO_4$ in Aceton bei —10°; die Isolierung erfolgt über das Semicarbazon, das durch Erwärmen mit Brenztraubensäure zerlegt wird (PERKIN, *Soc.* **109**, 955). — Nadeln (aus Äther). F: 56—58°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 105—106° (PERKIN, *Soc.* **109**, 956). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 203° (PERKIN, *Soc.* **109**, 956). Schwer löslich.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_4$.

1. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, Propyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6-Trioxy-1-butyryl-benzol, 2.4.6-Trioxy-butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phloroglucin, Buttersäurenitril, $ZnCl_2$ und Äther ein, löst das abgeschiedene Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert und kocht die Lösung (KARRER, *Helv.* **2**, 473). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht bei 110°. F: 179—180°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Zersetzt sich zum geringen Teil beim Umkrystallisieren aus Wasser. Einw. von Formaldehyd und Natronlauge: K., *Helv.* **2**, 480. Liefert mit 2 Mol Diazoaminobenzol in Alkohol 2.4.6-Trioxy-3.5-bis-benzolazo-butyrophenon. — Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung.

Monomethyläther vom Schmelzpunkt 113° $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Die Stellung der Methoxylgruppe ist ungewiß (KARRER, WIDMER, *Helv.* **3**, 394). — *B.* Entsteht neben dem Monomethyläther vom Schmelzpunkt 130° (s. u.), wenn man in ein Gemisch aus Phloroglucinmonomethyläther, Buttersäurenitril, $ZnCl_2$ und Äther Chlorwasserstoff einleitet und das Reaktionsprodukt mit Wasser kocht (K., *Helv.* **2**, 478). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser und Ligroin). F: 113°. Leichter löslich in Ligroin, weniger löslich in Wasser als die bei 130° schmelzende Verbindung. — Gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

Monomethyläther vom Schmelzpunkt 130° $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution und Bildung vgl. den vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser und Ligroin). F: 130° (KARRER, *Helv.* **2**, 479). Leichter löslich in Wasser, weniger löslich in Ligroin als die bei 113° schmelzende Verbindung. — Die wäßrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid braunrot.

2. ***3.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, Propyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 3.4.5-Trioxy-1-butyryl-benzol, 3.4.5-Trioxy-butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3.4.5-Trimethoxy-butyrophenon $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von δ-[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-γ-heptylen mit Ozon in verdünnter warmer Essigsäure (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 526). — Wurde nicht völlig rein erhalten. — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 51—52,5°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 160°.

3. ***Isopropyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6-Trioxy-1-isobutyryl-benzol, 2.4.6-Trioxy-isobutyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phloroglucin, Isobuttersäurenitril, Zinkchlorid und Äther ein und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (KARRER, *Helv.* **2**, 475). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 177—178°. — Einwirkung von Formaldehyd und Natronlauge: K., *Helv.* **2**, 481.

4. ***4.5.6-Trioxy-1¹-oxo-1.3-diäthyl-benzol, 4.5.6-Trioxy-3-äthyl-1-acetyl-benzol, 4.5.6-Trioxy-3-äthyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Äthyl-pyrogallol und Acetylchlorid (CLEMMENSEN, *B.* **47**, 58). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 141°. — Bei Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender Salzsäure entsteht 4.6-Diäthyl-pyrogallol.

5. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dioxy-thymochinon***[1] $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C{<}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 399)*. Liefert bei Oxydation mit Ozon in Chloroform-Lösung Isobuttersäure (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 14). Bei Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 100° entsteht 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandion-(2.6 oder 3.5).

6. ***1.4-Diäthyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot C{<}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot C_2H_5$ *(S. 399)*. Liefert bei Oxydation mit Ozon in Chloroform-Lösung Propionsäure und Oxalsäure (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 13).

6. 2.4.6-Trioxy-3¹-oxo-1-methyl-3-butyl-benzol, Propyl-[2.4.6-trioxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin, 2.4.6-Trioxy-3-methyl-butyrophenon $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_3C_6H(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$

(S. 400). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Methylphloroglucin, Butyro-

[1]) Bezifferung des Thymochinons s. S. 358.

nitril, $ZnCl_2$ und Äther ein, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und kocht sie (KARRER, *Helv.* 2, 477). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 154—155°. — Bei der Kondensation mit Formaldehyd in Natronlauge entsteht 2.4.6.2′.4′.6′-Hexaoxy-3.3′-dimethyl-5.5′-dibutyryl-diphenylmethan (K., *Helv.* 2, 481). — Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin-5-methyläther, Isoaspidinol $C_{12}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot(HO)_2C_6H(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-toluol, Buttersäurenitril, $ZnCl_2$ und Äther ein und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (KARRER, *Helv.* 2, 480). — Nadeln (aus Ligroin). F: 151,5°. Sublimierbar. — Gibt mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_4$.

1. ***1.4-Diisopropyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C{<}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 400).* Liefert bei Oxydation mit Ozon in Chloroform Isobuttersäure und Oxalsäure (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 11).

3.6-Dimethoxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C{<}^{C(O\cdot CH_3)\cdot CO}_{CO\cdot C(O\cdot CH_3)}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 3.6-Dioxy-2.5-diisopropyl-benzochinons-(1.4) in Methanol (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 5). — Fast schwarze, dunkelrot durchscheinende Blättchen (aus Petroläther oder Methanol). F: 142°.

2. ***2.4.6-Trioxy-5¹-oxo-1.3-dimethyl-5-butyl-benzol, Propyl-[2.4.6-trioxy-3.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Trioxy-1.3-dimethyl-5-butyryl-benzol, 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O_4$ = $(HO)_3C_6(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Dimethylphloroglucin, Butyronitril, $ZnCl_2$ und Äther ein, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert die wäßr. Lösung mit Ammoniak und kocht sie (KARRER, *Helv.* 2, 477). — Nadeln. F: 140°. — Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbbraune Färbung.

8. 1.4-Diisobutyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-diisobutyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{20}O_4$ =

$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C{<}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Isocapronsäureester in Gegenwart von Natrium in Benzol (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 2). — Rote Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 217—218°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in Natronlauge mit violetter Farbe.]

Diacetat $C_{18}H_{24}O_6$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2C_6O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 113,5° (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 3).

9. 1.4-Di-n-amyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-di-n-amyl-benzochinon-(1.4) $C_{16}H_{24}O_4$ =

$CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C{<}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Önanthsäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Benzol (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 3). — Rote Blättchen (aus Benzol, Alkohol oder Eisessig). F: 164°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in Natronlauge mit violettroter Farbe. — Ist ein Beizenfarbstoff.

Diacetat $C_{20}H_{28}O_6$ = $(CH_3\cdot[CH_2]_4)_2C_6O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 74° (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 3).

10. Di-n-hexyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-di-n-hexyl-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{28}O_4$ =

$CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C{<}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Caprylsäureester in Gegenwart von Natrium in Benzol (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 4). — Rote Schuppen (aus Benzol). F: 154°. — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird allmählich braun; die Lösung in Natronlauge ist violett.

Diacetat $C_{22}H_{32}O_6 = (CH_3\cdot[CH_2]_5)_2C_6O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68° (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 4).

11. 1.4-Di-n-heptyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-di-n-heptyl-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{32}O_4$ =

$CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C\langle{C(OH)\cdot CO \atop CO\cdot C(OH)}\rangle C\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus Pelargonsäureester und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium in Benzol auf dem Wasserbad (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 4). — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 145°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in Natronlauge mit rotvioletter Farbe.

Diacetat $C_{24}H_{36}O_6 = (CH_3\cdot[CH_2]_6)_2C_6O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln. F: 77,5° (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 5).

12. 1.4-Di-n-octyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-di-n-octyl-benzochinon-(1.4) $C_{22}H_{36}O_4$ =

$CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C\langle{C(OH)\cdot CO \atop CO\cdot C(OH)}\rangle C\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Caprinsäureester und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium in Benzol auf dem Wasserbad (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 5). — Hellrote Blättchen. F: 141°.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_4$.

1. ***2.4-Dioxy-1¹.1²-dioxo-1-propyl-benzol, Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-glyoxal*** $C_9H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Diese Konstitution ist vielleicht für die in Syst. No. 2531 als 2-Oxy-6-methoxy-2-methyl-cumaranon-(3) (s. nebenstehende Formel) abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3 \langle {CO \atop O} \rangle C(OH)\cdot CH_3$

Über eine Verbindung $C_{12}H_{16}O_4N_6$, in der vielleicht das Disemicarbazon des Methyl-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-diketons vorliegt, s. bei 6-Methoxy-2-methyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2402).

2. ***3.4-Dioxy-1¹.1²-dioxo-1-propyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-glyoxal*** $C_9H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

α-Oxo-β-oximino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, 3.4-Dimethoxy-α-oximino-propiophenon $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3.4-Dimethoxy-propiophenon in Isoamylalkohol mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure (MARTEGIANI, *G.* **42** II, 349). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Ist beständig gegen siedende verdünnte Schwefelsäure. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Isoamylnitrit Veratrumsäure. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 209°.

α.β-Dioximino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Hochschmelzende Form *(S. 403)*. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-α-oximino-propiophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid und Bariumcarbonat in Alkohol (MARTEGIANI, *G.* **42** II, 349). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 190°.

α.β-Dioximino-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan, Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-glyoxim $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$.

a) Niedrigschmelzende Form, α-Form, „syn-Form". *B.* Man versetzt eine warme Lösung von 5 g Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-furoxan vom Schmelzpunkt 85° (Syst. No. 4529) in 70 cm³ Alkohol mit 10 g Zinkstaub und läßt dann 2,4 g in wenig Alkohol gelösten Eisessig zutropfen (PUXEDDU, *G.* **43** I, 137). — Schuppen (aus Benzol). F: 150°. — Lagert sich bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt in die β-Form um.

b) Hochschmelzende Form, β-Form, „amphi-Form". *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen der α-Form auf 150° (PUXEDDU, *G.* 48 I, 138). — Prismen (aus Essigester). F: unscharf 190°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***4.6-Dioxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, 4.6-Diacetyl-resorcin, 4.6-Diaceto-resorcin, Resodiacetophenon*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 404).* *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (HELLER, *B.* 45, 418). — Gibt mit Brom in Eisessig 2-Brom-4.6-diaceto-resorcin (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 267; vgl. TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* 30, 858). Liefert mit kalter rauchender Salpetersäure, zweckmäßig in Eisessig, 2-Nitro-4.6-diaceto-resorcin (A., *Am. Soc.* 41, 266).

2-Brom-4.6-diaceto-resorcin $C_{10}H_9O_4Br = (HO)_2C_6HBr(CO\cdot CH_3)_2$. Wurde im *Hptw.* *(S. 407)* als eso-Brom-4.6-diaceto-resorcin beschrieben. — *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in die Eisessig-Lösung von Resodiacetophenon oder durch Zufügen einer Lösung von Brom in Eisessig in der Kälte (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 267). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol), Platten (aus Eisessig). F: 205°. — Gibt mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-resorcin.

2-Nitro-4.6-diaceto-resorcin $C_{10}H_9O_6N = (HO)_2C_6H(NO_2)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf die Eisessig-Lösung von Resodiacetophenon unter Kühlung (ADAMS, *Am. Soc.* 41, 266). — Nadeln (aus Eisessig). F: 231°. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-resorcin. — Das Monophenylhydrazon zersetzt sich bei 235°, das Bis-phenylhydrazon bei 273°.

2. ***x.x-Diacetyl-resorcin, x.x-Diaceto-resorcin*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)_2$.

Bis-chloracetyl-resorcindiäthyläther $C_{14}H_{16}O_4Cl_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Umsetzen von Resorcindiäthyläther mit Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KUNCKELL, *C.* 1913 I, 1768). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

3. 3.6-Dioxy-5-hexyl-2-propenyl-benzochinon-(1.4), Oxyperezon, Oxypipitzahoinsäure $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_{13}\cdot C\begin{matrix}\diagup C(OH)\cdot CO \diagdown \\ \diagdown CO\cdot C(OH) \diagup\end{matrix}C\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$ (?)

(S. 408). Konstitution: FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 18; vgl. REMFRY, *Soc.* 103, 1087. — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 20 g Anilinoperezon in 400 cm³ Eisessig ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 12 cm³ konz. Schwefelsäure und 200 cm³ Wasser und setzt dann 400—500 cm³ heißes Wasser zu (F., J., L., *A.* 395, 20). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol). F: 138—139° (F., J., L.), 138—139° (korr.) (R., *Soc.* 103, 1084). — Gibt bei der Ozonisation in Chloroform neben Oxalsäure ein Reaktionsprodukt, das beim Umsetzen mit Phenylhydrazin das Phenylosazon der α.β-Dioxo-buttersäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 259) liefert (F., J., L.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 120—125° 2.3.5.6-Tetraacetoxy-4-hexyl-1-propenyl-benzol (F., J., L.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge erhält man 4-Hexyl-1-propenyl-cyclohexandion-(3.5 oder 2.6) (F., J., L.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht neben Perezinon eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_4$ (s. bei Anilinoperezon, Syst. No. 1878) (R., *Soc.* 103, 1085). — Ist mit dunkelroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure (F., J., L.).

Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$ *(S. 408)* s. S. 632.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_6O_4$.

1. ***4.5-Dioxy-1.2-dioxo-hydrinden*** $C_9H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CO$.

4.5-Dimethoxy-1-oxo-2-oximino-hydrinden, 4.5-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C{:}N\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Isoamylnitrit und konz. Salzsäure auf 4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1) in Methanol bei 50° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2389). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 3.4-Dimethoxy-phthalsäure.

2. ***5.6-Dioxy-1.2-dioxo-hydrinden*** $C_9H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>CO$.

5.6-Dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) mit 40%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 105, 2406). — Goldgelbe Tafeln (aus Benzol). Erweicht bei 160—165°; F: 187°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in anderen Lösungsmitteln. Löst sich mit grünlichbrauner Farbe in siedender Sodalösung. — Wird durch kalte Natronlauge verändert. Beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol erhält man 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1). Liefert in alkoh. Lösung beim Kochen mit Piperidin oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff Anhydro-bis-[5.6-dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden] (S. 763). Gibt mit o-Phenylen-diamin in heißem Alkohol 5′.6′-Dimethoxy-[indeno-1′.2′:2.3-chinoxalin].

5.6-Dimethoxy-1-oxo-2-oximino-hydrinden, 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:N\cdot OH$ *(S. 409)*. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Erhitzen mit 1,5 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 105, 2406). — Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_4$.

1. ***5.6-Dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.6-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}$.

2.3-Dichlor-5.6-dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Naphthazarindichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2 = (HO)_2C_6H_2<^{CO\cdot CHCl}_{CO\cdot CHCl}$. Die im *Hptw. (S. 410)* unter diesem Namen aufgeführte Verbindung ist in Wirklichkeit 2.3-Dichlor-5.8-dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)[1]).

2. ***5.8-Dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}$ ist desmotrop mit 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VI, S. 573). — Das Mono-p-nitro-phenylhydrazon zersetzt sich bei 234° (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* 38, 391).

Monosemicarbazon $C_{11}H_{11}O_4N_3 = (HO)_2C_{10}H_6O(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Kaliumacetat (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* 38, 390). — Wurde nicht rein dargestellt. Gelbe Prismen. Zersetzt sich zwischen 170° und 200° unter Entwicklung violetter Dämpfe. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

2.3-Dichlor-5.8-dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4), Naphthazarindichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2 = (HO)_2C_6H_2<^{CO\cdot CHCl}_{CO\cdot CHCl}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 410)* als 2.3-Dichlor-5.6-dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin aufgeführten Verbindung zu[1]).

2.3-Dibrom-5.8-dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4), Naphthazarindibromid $C_{10}H_6O_4Br_2 = (HO)_2C_6H_2<^{CO\cdot CHBr}_{CO\cdot CHBr}$[1]).

a) Niedrigschmelzende Form, α-Naphthazarindibromid. Beim Schütteln von Naphthazarin mit 4 Atomen Brom in Chloroform (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* 39, 2463). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). Färbt sich bei 135° rot, dann grau; F: 151—152° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin. Gibt beim Kochen mit Alkohol 2-Brom-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4). Bei langem Kochen mit Acetylchlorid erhält man das Diacetat (S. 696).

---

[1]) Über die Konstitution des Naphthazarins vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von DIMROTH, RUCK (*A.* 446, 123) und PFEIFFER (*B.* 60, 111).

b) **Hochschmelzende Form**, **β-Naphthazarindibromid.** *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und 4 Mol Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2466). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). Färbt sich bei 140° rot; F: 180°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Spaltet im Sonnenlicht Bromwasserstoff unter Bildung einer stahlblauen Substanz ab. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure sowie beim Kochen mit Alkohol oder Acetylchlorid die gleichen Produkte wie α-Naphthazarindibromid. Beim Kochen mit Eisessig entstehen rote Krystalle, die unter teilweiser Sublimation bei 200—238° schmelzen.

Diacetat, 2.3-Dibrom-5.8-diacetoxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) $C_{14}H_{10}O_6Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\cdot CHBr\\ CO\cdot CHBr\end{matrix}$. *B.* Bei langem Kochen von α- oder β-Naphthazarindibromid mit Acetylchlorid (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2464, 2466). — Platten (aus Tetrachlorkohlenstoff). Färbt sich bei ca. 110° rötlich; F: 166—167°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich im Exsiccator, auch in Stickstoff-Atmosphäre und im Dunkeln, langsam rot. Gibt beim Behandeln mit Zinnchlorür und 2%iger Salzsäure 1.4-Dioxy-5.8-diacetoxy-naphthalin. Beim Erwärmen mit Alkohol erhält man 2-Brom-5.8-diacetoxy-naphthochinon-(1.4).

3. $\gamma.\varepsilon$-Dioxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-hexylen, [3.4-Dioxy-cinnamoyl]-aceton, α-[3.4-Dioxy-benzal]-acetylaceton $C_{12}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

[4-Oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-aceton, α-Vanillal-acetylaceton $C_{13}H_{14}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Alkali auf [3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy-)cinnamoyl]-aceton (LAMPE, *B.* **51**, 1351). — Prismen (aus Ligroin). F: 143—145°. — Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure rot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkel.

[3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-aceton $C_{15}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot O\cdot CO_2)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-acetessigester durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd (LAMPE, *B.* **51**, 1351). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 111—113°. — Wird durch Alkali zu α-Vanillal-acetylaceton verseift. — Wird durch konz. Schwefelsäure orange gefärbt, die Lösung ist grünlichgelb. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote, mit Kupferacetat eine grüne Färbung.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***4.5-Dioxy-1.3-dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden, 4.5-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3)*** $C_{13}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Neben 5.6-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) und dessen Mono- und Dimethyläther aus Veratrol und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 283). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 116—118°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Sodalösung mit intensiv gelber, in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

2. ***4.7-Dioxy-1.3-dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden, 4.7-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3)*** $C_{13}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Mono- oder Dimethyläther (s. u.) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 282). — Gelbliche Spieße (aus Ligroin oder Wasser). F: 90—94°. Löslich in verd. Alkalien mit intensiver gelbgrüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz.

Monomethyläther $C_{14}H_{16}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Neben dem Dimethyläther und viel 6-Methoxy-2.4-dioxo-3.3-diäthyl-chroman aus Hydrochinondimethyläther und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 277). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 105° bis 106°. Mit gelbgrüner Fluorescenz löslich in Alkalien, Sodalösung und Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge 3-Oxy-6-methoxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv gelb und fluoresciert gelbgrün.

Dimethyläther $C_{15}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* s. beim Monomethyläther. — Gelbe Prismen (aus Alkohol), hellgelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 159—161° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 278). Schwer löslich in heißem Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 150° eine Substanz vom Schmelzpunkt 81—83° (gelbe Prismen; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und fluoresciert grün.

Methyläther-acetat, 4-Methoxy-7-acetoxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des Monomethyläthers mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 277). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—98°. — Mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich in konz. Schwefelsäure.

3. ***5.6-Dioxy-1.3-dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden, 5.6-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3)*** $C_{13}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Neben dem Mono- und Dimethyläther und 4.5-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) aus Veratrol und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 283). Durch Kochen des Mono- oder Dimethyläthers (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (FR., FL., *A.* **409**, 285). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 216—218°. Löslich in Alkali mit intensiv gelber Farbe und bräunlichgelber Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge 4.5-Dioxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure erhält man ein Acetat [Nädelchen (aus Alkohol); F: 93—95°; mit gelblicher Farbe löslich in konz. Schwefelsäure]. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

Monomethyläther $C_{14}H_{16}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nädelchen (aus Ligroin). F: 106—108° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 285). Kp_{12}: 210—230°. Schwer löslich in heißem Ligroin. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit hellgelber Farbe und schwacher gelbgrüner Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge 4(oder 5)-Oxy-5(oder 4)-methoxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert schwach gelbgrün.

Dimethyläther $C_{15}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei 5.6-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 149—151° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 284). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr erhält man bei 104—106° schmelzende Täfelchen (aus Alkohol). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert schwach gelbgrün.

Methyläther-acetat, 5-Methoxy-6-acetoxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2<^{CO}_{CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des Monomethyläthers mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 288). — Säulen (aus Alkohol). F: 127—129°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert schwach grün.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_4$.

1. ***2.3-Dioxy-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***3.4-Dioxy-naphthochinon-(1.2), Isonaphthazarin*** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4<^{CO \cdot C \cdot OH}_{CO \cdot C \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4<^{CO——CO}_{C(OH):C \cdot OH}$.

3-Oxy-2-phenylsulfon-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_5S = C_6H_4<^{CO \cdot C \cdot SO_2 \cdot C_6H_5}_{CO \cdot C \cdot OH}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (HINSBERG, *B.* **50**, 955). — Gelbgrüne Prismen (aus Eisessig). F: 214°. Schwer löslich in Eisessig und Methanol in der Kälte, leicht in heißer Essigsäure. — Die Lösung in schwach erwärmter konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot. — Gibt mit Natronlauge ein im Überschuß der Lauge schwer lösliches, intensiv gelbes **Natriumsalz**.

2. ***2.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4.6-Dioxy-naphthochinon-(1.2)***

$C_{10}H_6O_4 = HO\cdot C_6H_3\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot CH}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\langle{CO——CO \atop C(OH):CH}$. Zur Konstitution vgl. a. DIMROTH, SCHULTZE, *A.* **411**, 341. — *B.* Man verseift 1.2.4.6-Tetraacetoxy-naphthalin mit methylalkoholischer Kalilauge und leitet Sauerstoff in die Reaktionsflüssigkeit ein (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 39). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), Spieße (aus Aceton). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne scharfen Schmelzpunkt. Schwer löslich in Eisessig und Aceton, löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Essigsäure und verd. Aceton. Löslich in Natronlauge und Sodalösung mit blutroter Farbe. — Die Lösungen färben sich beim Kochen dunkel. Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man ein Dibromderivat (s. u.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 40). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

x.x-Dibrom-2.6-dioxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_{10}H_2Br_2(:O)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) und Brom in siedendem Eisessig (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 40). — Gelbbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 283—286°. Mit blauroter Farbe löslich in Sodalösung. — Liefert in Methanol mit Brom x.x.x-Tribrom-2.6-dioxy-naphthochinon-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

x.x.x-Tribrom-2.6-dioxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_3O_4Br_3 = (HO)_2C_{10}HBr_3(:O)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus x.x-Dibrom-2.6-dioxy-naphthochinon-(1.4) und Brom in Methanol (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 41). — Gelbe Nadeln oder grünlichbraune Krystalle (aus 80%iger Essigsäure). F: 242°. Löslich in Sodalösung, Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

3. ***2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4.7-Dioxy-naphthochinon-(1.2)***

$C_{10}H_6O_4 = HO\cdot C_6H_3\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot CH}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\langle{CO——CO \atop C(OH):CH}$. Zur Konstitution vgl. a. DIMROTH, SCHULTZE, *A.* **411**, 341. — *B.* Aus 1.2.4.7-Tetraacetoxy-naphthalin durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge und darauffolgendes Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionsflüssigkeit (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 42). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton). Zersetzt sich bei ca. 205—210° unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in siedendem Alkohol und verd. Aceton. Löslich in Natronlauge mit karmoisinroter Farbe. — Liefert mit Brom in Eisessig x.x.x-Tribrom-2.7-dioxy-naphthochinon-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot.

x.x.x-Tribrom-2.7-dioxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_3O_4Br_3 = (HO)_2C_{10}HBr_3(:O)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4) und Brom in siedendem Eisessig (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 43). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 228—229°. Löslich in Soda und Natronlauge mit blauroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

4. ***5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$. Das im *Hptw., S. 412* unter dieser Formel beschriebene Naphthazarin wurde als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt. Analog sind Naphthazarindiacetat und -dioxim, Chlornaphthazarin und Tetrachlornaphthazarin zu formulieren.

5. ***5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4), Naphthazarin*** $C_{10}H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$. Wurde im *Hptw., S. 412* als 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) beschrieben[1]). Reinigung durch Sublimation bei 2—10 mm Druck: WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **38**, 389. — Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkalien und in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, FISCHER, *B.* **46**, 88, 91. — Verwendung von Naphthazarin-Derivaten zur Erzeugung grauer bis schwarzer substantiver Färbungen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 293113; *C.* **1916** II, 287; *Frdl.* **12**, 284. — $C_{10}H_6O_4 + HClO_4 + H_2O$. Pleochroitische (gelb und rot) Tafeln. Wird beim Erwärmen mit Wasser gespalten (K. A. HOFMANN, METZLER, LECHER, *B.* **43**, 183). — $CuC_{10}H_4O_4$ (GUGGIARI, *B.* **45**, 2445). — $La_2(C_{10}H_4O_4)_3$ (G.). — $Ce_2(C_{10}H_4O_4)_3$ (G.). — $CeC_{10}H_4O_4 + 2H_2O$ (G.).

[1]) Zur Konstitution des Naphthazarins vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] DIMROTH, RUCK, *A.* **446**, 123; PFEIFFER, *B.* **60**, 111.

5.8-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4), Naphthazarindiacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Ist im *Hptw., S. 413* als 5.6-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4) beschrieben[1]). *B.* Durch Erhitzen von Naphthazarin mit Acetylchlorid (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2465). — F: 189—190°.

2-Brom-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4), Bromnaphthazarin $C_{10}H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr}{CO\cdot CH}$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von α- oder β-Naphthazarindibromid (S. 695, 696) mit Alkohol oder mit Natriumacetat in 95%iger Essigsäure (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2464, 2466). — Rotbraune Prismen (aus Benzol). Entwickelt von 170° an einen farbigen Dampf; F: 188—189°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und 12%iger Salzsäure 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin.

2-Brom-5.8-diacetoxy-naphthochinon-(1.4), Bromnaphthazarindiacetat $C_{14}H_9O_6Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr}{CO\cdot CH}$ [1]). *B.* Durch langes Kochen von Bromnaphthazarin mit Acetylchlorid oder durch Erwärmen von 2.3-Dibrom-5.8-diacetoxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) mit Alkohol (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2465). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°.

2.3-Dibrom-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4), Dibromnaphthazarin $C_{10}H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr}{CO\cdot CBr}$ [1]).

a) Präparat aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin. *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und 4 Mol Brom in Eisessig bei 70° (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2467). — Rote Blätter (aus Eisessig). Entwickelt bei 230° einen farbigen Dampf; F: 258°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

b) Präparat aus 2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4). *B.* Beim Erwärmen von 2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* **41**, 840). — Goldbraune Nadeln (aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig). Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. F: 236°.

2.3-Dibrom-5.8-diacetoxy-naphthochinon-(1.4), Dibromnaphthazarindiacetat $C_{14}H_8O_6Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr}{CO\cdot CBr}$ [1]). *B.* Bei langem Kochen von Dibromnaphthazarin mit Acetylchlorid (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **39**, 2467). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201°. Leicht löslich in heißem Essigsäureanhydrid, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt beim Erhitzen mit Zinnchlorür und 2%iger Salzsäure 2.3-Dibrom-1.4-dioxy-5.8-diacetoxy-naphthalin.

2. 3.7-Dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4) bezw. 4.6-Dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.2) $C_{11}H_8O_4$ (s. nebenstehende Formeln).

[Strukturformeln: $HO\cdot C_6H_2(CH_3)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot OH}{CO\cdot CH}$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{C(OH):CH}$]

6.8-Dibrom-3.7-dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4) bezw. 5.7-Dibrom-4.6-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.2) $C_{11}H_6O_4Br_2 = (HO)(CH_3)C_6Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot OH}{CO\cdot CH}$ bezw. $(HO)(CH_3)C_6Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—CO}{C(OH):CH}$. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dibrom-3.5.8-triacetoxy-1-methyl-naphthalin mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in Natronlauge (ROHDE, DORFMÜLLER, *B.* **43**, 1366). — Orangefarbene Prismen (aus Aceton). F: 258°. Sehr wenig löslich in siedendem Aceton mit gelber Farbe. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin. Gibt mit Brom in Eisessig bei 120—125° in sehr geringer Menge α-Bromcarmin.

Diacetat $C_{15}H_{10}O_6Br_2 = C_{11}H_4O_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure bei 100° (ROHDE, DORFMÜLLER, *B.* **43**, 1367). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

---

[1]) Zur Konstitution des Naphthazarins vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] DIMROTH, RUCK, *A.* **446**, 123; PFEIFFER, *B.* **60**, 111.

2.6.8-Tribrom-3.7-dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4) bezw. 3.5.7-Tribrom-4.6-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.2), β-Bromcarmin $C_{11}H_5O_4Br_3$ (s. nebenstehende Formeln) *(S. 414)*.

B. Aus x-Brom-2.6-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(5) bezw. x-Brom-4.6-dioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(5) und Brom in absol. Methanol (DIMROTH, *A.* **399**, 22). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin (ROHDE, DORFMÜLLER, *B.* **43**, 1369).

β-Bromcarmin-diacetat $C_{15}H_9O_6Br_3 = C_{11}H_3O_2Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Bromcarmin, Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (ROHDE, DORFMÜLLER, *B.* **43**, 1364). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 229°. — Wird durch konzentrierte alkoholische Kalilauge verseift.

3. 6.7-Dioxy-2.3-dimethyl-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-naphthochinon-(1.4) $C_{14}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot CH_3\\ CO\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Oxydation von 6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-naphthalin mit Natriumbichromat in Eisessig bei 95—115° (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1605). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 241—242°. Sehr wenig löslich in kaltem Eisessig.

4. Verbindung $C_{16}H_{18}O_4$ (Formel I oder II; R = H).

Monomethyläther („Oxytetrahydrothebaon") $C_{17}H_{20}O_4$ (s. o. Formel I oder II; R = CH_3). Eine Verbindung, der FREUND, SPEYER (*J. pr.* [2] **94**, 150) diese Konstitution zuschreiben, wird in Syst. No. 4786 abgehandelt.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. 3-Oxy-2-acetyl-naphthochinon-(1.4), 3-Oxy-2-aceto-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-3-acetyl-naphthochinon-(1.2), 4-Oxy-3-aceto-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_8O_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\cdot C\cdot OH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH):C\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\text{——}CO\end{smallmatrix}$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 4 g 1.2.4-Trioxy-anthrachinon in 100 cm³ Wasser 12 cm³ 5 n-NaOH und 10 Tropfen 1%iger Kobaltsulfatlösung und gibt dann allmählich 5—8 cm³ 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, wobei man die Temperatur nicht über 50° steigen läßt; sobald die Reaktionsflüssigkeit eine braunrote Farbe zeigt, kühlt man ab und säuert mit 5 cm³ konz. Salzsäure an (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* **411**, 342). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 128—129°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Brom in Eisessig 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 3-Brom-4-oxy-naphthochinon-(1.2). — Gibt mit Phenylhydrazin in Essigsäure eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (S. 701). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — $2NaC_{12}H_7O_4 + C_{12}H_8O_4$. Braungelbe Krystalle (aus Methanol). Löslich in Wasser. — $NaC_{12}H_7O_4$. Gelbbraune Nädelchen (aus Alkohol).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (Monophenylhydrazon?). *B.* Aus 3-Oxy-2-aceto-naphthochinon-(1.4) und 1 Mol Phenylhydrazin in Essigsäure (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* 411, 344). — Bordeauxrote Nadeln. F: 165°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_4$.

1. ***Phenyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-pyrogallol, 4-Benzo-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-benzophenon, Alizaringelb A*** $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ *(S. 417).* *B.* Durch Umsetzen von 2.3.4-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifen des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge in Aceton im Wasserstoffstrom (E. FISCHER, RAPAPORT, *B.* 46, 2394). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 138—139° (korr.) (F., R.), 140—141° (BARGELLINI, LEONARDI, *G.* 41 I, 742). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Acetanhydrid das Diacetat des 7.8-Dioxy-4-phenyl-cumarins (B., L.). — Wird nach Verfütterung an Kaninchen im Harn an Schwefelsäure oder Glucuronsäure gebunden ausgeschieden (JODLBAUER, KURZ, *Bio. Z.* 74, 351). Giftwirkung auf Fische und Kaulquappen: J., K. — $Cl_4SnC_{13}H_{10}O_4$. *B.* Aus wasserfreiem 2.3.4-Trioxy-benzophenon und Zinntetrachlorid in Benzol auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* 44, 2662). Orangefarbenes Pulver mit Benzol (aus Benzol). Enthält noch bei 110° $^1/_4$—$^1/_2$ Mol Benzol. Wird beim Erhitzen rot und zersetzt sich dann zu einem schwarzen Teer. Schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol mit tiefgelber, in Pyridin mit orangegelber Farbe; die Pyridin-Lösung gibt mit Wasser eine gelbe Fällung. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 418).* F: 130—131° (BARGELLINI, *G.* 46 I, 253). — Liefert beim Behandeln in alkal. Lösung mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Ferrosulfat und Kochen der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit 2.5-Dioxy-3.4-dimethoxy-benzophenon.

2. ***Phenyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 5-Benzoyl-oxyhydrochinon, 5-Benzo-oxyhydrochinon, 2.4.5-Trioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Eisessig-Lösung von 2.4.5-Trimethoxy-benzophenon oder 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzophenon mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 187). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Neben 2.4.5-Trimethoxy-benzophenon aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 184, 186). Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethoxy-benzophenon mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (B., M.). — Grünlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

2.4.5-Trimethoxy-benzophenon $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Neben 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzophenon aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 184). Beim Behandeln von 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzophenon mit Dimethylsulfat in Natriummethylat-Lösung oder beim Erhitzen mit Methyljodid und Kalilauge (B., M., *R. A. L.* [5] 20 II, 186). — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 97°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aceton. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 178—179°.

4.5-Dimethoxy-2-acetoxy-benzophenon $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 186). — Gelbliche Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 108—110°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

3. ***Phenyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-phloroglucin, 2-Benzo-phloroglucin, 2.4.6-Trioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *Darst.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 6 g wasserfreiem Phloro-

glucin, 5 g Benzo-nitril, 2 g Zinkchlorid und 30 cm³ Äther, verwandelt das ausgeschiedene Ketimidhydrochlorid in das Sulfat (gelbe glänzende Prismen) und kocht dieses mit der 20-fachen Menge Wasser; Ausbeute ca. 65% der Theorie (HOESCH, *B.* 48, 1131). — Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 165°. Verliert das Krystallwasser bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erhitzen auf 100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in $2^1/_2$ Tln. kochendem Wasser, in 310 Tln. Wasser von 22°. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Wird beim Kochen der alkal. Lösungen in Phloroglucin und Benzoesäure zerlegt. — Ruft in trocknem Zustand starken Nies- und Hustenreiz hervor. — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

2.4-Dioxy-6-methoxy-benzophenon, Isocotoin $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Phloroglucinmonomethyläther, Benzonitril, Zinkchlorid und Äther und Kochen des entstandenen Ketimidhydrochlorids mit Wasser (KARRER, *Helv.* 2, 488). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 162°. Ist in Wasser leichter, in Ligroin schwerer löslich als Cotoin. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

2.6-Dioxy-4-methoxy-benzophenon, Cotoin $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 419).* Leicht löslich in Methanol und Amylalkohol mit gelber Farbe, etwas schwerer in Petroläther; die Lösung in Petroläther ist farblos (JODLBAUER, KURZ, *Bio. Z.* 74, 341). — Cotoin wird nach der Verfütterung an Kaninchen an Schwefelsäure und Glucuronsäure gebunden im Harn vollständig ausgeschieden (J., K., *Bio. Z.* 74, 345). Giftwirkung: J., K.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon („Hydrocotoin, Benzocotoin") $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 419).* Wirkt als starkes Gift auf Fische und Kaulquappen (JODLBAUER, KURZ, *Bio. Z.* 74, 351).

4-Methoxy-2.6-diacetoxy-benzophenon, Cotoindiacetat $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 420).* {Einfluß von Beimengungen auf die Krystallisationsfähigkeit: PADOA, MERVINI, *R. A. L.* [5] 18 II, 62}; *G.* 41 I, 202.

4. *[4-Oxy-phenyl]-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.4'-Trioxy-benzophenon* $C_{13}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 422).* F: 200—201° (BARGELLINI, LEONARDI, *G.* 41 I, 745). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 2.4.4'-Triacetoxy-benzophenon und das Diacetat des 7-Oxy-4-[4-oxy-phenyl]-cumarins.

2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 422).* Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165° (BARGELLINI, LEONARDI, *G.* 41 I, 743). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat neben geringeren Mengen 4'-Methoxy-2.4-diacetoxy-benzophenon das Acetat des 7-Oxy-4-[4-methoxy-phenyl]-cumarins.

2.4.4'-Trimethoxy-benzophenon $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzoylchlorid und Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (TAMBOR, *B.* 43, 1889). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4'-Methoxy-2.4-diacetoxy-benzophenon $C_{18}H_{16}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzophenon mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BARGELLINI, LEONARDI, *G.* 41 I, 743). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128—130°.

2.4.4'-Triacetoxy-benzophenon $C_{19}H_{16}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.4'-Trioxy-benzophenon mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BARGELLINI, LEONARDI, *G.* 41 I, 745). — Nädelchen (aus Wasser). F: 96—98°.

5. *[2-Oxy-phenyl]-[2.6-dioxy-phenyl]-keton, 2.6.2'-Trioxy-benzophenon, 2-Salicoyl-resorcin* $C_{13}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 422)* ist als Salicylsäure-[3-oxy-phenylester] (Syst. No. 1061) erkannt worden (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* 45, 774 Anm. 1).

6. *[4-Oxy-phenyl]-[3.5-dioxy-phenyl]-keton, 3.5.4'-Trioxy-benzophenon* $C_{13}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.5.4'-Trimethoxy-benzophenon $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Anisol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 87, 406). — Nadeln (aus Benzol). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_4$.

1. *[2.4.5-Trioxy-phenyl]-benzyl-keton, 2.4.5-Trioxy-desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-Oxy-4.5-dimethoxy-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2.4.5-Trimethoxy-desoxybenzoin bei der Kondensation von Oxyhydrochinontrimethyläther mit Phenylessigsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 189). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94°. Schwer löslich in siedendem Wasser und heißem Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün.

2.4.5-Trimethoxy-desoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Neben 2-Oxy-4.5-dimethoxy-desoxybenzoin bei der Kondensation von Oxyhydrochinontrimethyläther mit Phenylessigsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 189). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 76—77°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, weniger leicht in Alkohol, löslich in siedendem Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 142—143°.

2. *[3.4.5-Trioxy-phenyl]-benzyl-keton, 3.4.5-Trioxy-desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4.5-Trimethoxy-desoxybenzoin, [3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-benzyl-keton $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation von 3.4.5-Trimethoxy-α-benzyl-stilben in 70%iger Essigsäure mit Ozon bei 70° (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* 36, 529). — Nadeln (aus Methanol). F: 99° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilz bei 194°.

3. *[3.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-benzyl]-keton, 3.4.4'-Trioxy-desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4.4'-Trimethoxy-desoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylessigsäurechlorid und Veratrol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* 103, 1037). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, schwer in Petroläther und kaltem Alkohol.

Oxim $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 143° (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* 103, 1037). — Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol + Äther erhält man 4-Methoxy-phenylessigsäure-[3.4-dimethoxy-anilid].

4. *[4-Oxy-phenyl]-[3.4-dioxy-benzyl]-keton, 4.3'.4'-Trioxy-desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.3'.4'-Trimethoxy-desoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-phenylessigsäurechlorid und Anisol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* 103, 1038). — Nadeln (aus Benzol). F: 138°. Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Oxim $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* 103, 1039).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_4$.

1. *[2.3.4-Trioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-propan, 2.3.4-Trioxy-β-phenyl-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenyl-propionsäure mit Pyrogallol und Zinkchlorid auf 115—120° (DUTTA, WATSON, *Soc.* 101, 1241). — Hellrosa Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 86—87°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Färberische Eigenschaften: D., W.

γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-3.4-dimethoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Hydrieren von 2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-benzal-acetophenon in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (BARGELLINI, MONTI, *G.* 44 II, 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton.

2. *[2.4.5-Trioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trioxy-β-phenyl-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trimethoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Hydrieren von 2.4.5-Trimethoxy-ω-benzal-acetophenon in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (BARGELLINI, FINKELSTEIN, *G.* 42 II, 423). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—107°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, Aceton und Äther, unlöslich in Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

α.β-Dibrom-2.4.5-trimethoxy-β-phenyl-propiophenon, 2'.4'.5'-Trimethoxy-chalkon-dibromid $C_{18}H_{18}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 148° (Zers.) (REIGRODSKI, TAMBOR, *B.* 43, 1967).

3. *[2.4-Dioxy-phenyl]-[2-oxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-[2-oxy-phenyl]-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

α.β-Dibrom-2.4-diacetoxy-β-[2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 2.2'.4'-Triacetoxy-chalkon-dibromid $C_{21}H_{18}O_7Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2.2'.4'-Triacetoxy-chalkon in Chloroform (TAMBOR, GUBLER, *Helv.* 2, 103). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-cumaron.

5.α.β-Tribrom-2.4-diäthoxy-β-[2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 5'-Brom-2'.4'-diäthoxy-2-acetoxy-chalkon-dibromid $C_{21}H_{21}O_5Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_2Br(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2'.4'-Diäthoxy-2-acetoxy-chalkon und Brom in Schwefelkohlenstoff (TAMBOR, *B.* 44, 3219). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 2-[5-Brom-2.4-diäthoxy-benzoyl]-cumaron.

α.β-Dibrom-2.4-diäthoxy-β-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 5-Brom-2'.4'-diäthoxy-2-acetoxy-chalkon-dibromid $C_{21}H_{21}O_5Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5-Brom-2'.4'-diäthoxy-2-acetoxy-chalkon und Brom (TAMBOR, *B.* 44, 3220 Anm. 1). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 5-Brom-2-[2.4-diäthoxy-benzoyl]-cumaron.

4. *[2.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

γ-Oxo-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-4-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{17}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Hydrieren von 2-Oxy-4-methoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon in Alkohol oder Äther in Gegenwart von Platinschwarz (BARGELLINI, FINKELSTEIN, *G.* 42 II, 425). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—60°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

α.β-Dibrom-2.4-diacetoxy-β-[4-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 4.2'.4'-Triacetoxy-chalkon-dibromid $C_{21}H_{18}O_7Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.2'.4'-Triacetoxy-chalkon und 1 Mol Brom in Chloroform (TAMBOR, *B.* 49, 1709). — Nadeln (aus Benzol). F: 172—173°. — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge 4'.7-Dioxy-flavon.

5. *[4-Oxy-phenyl]-[4.β-dioxy-β-phenyl-äthyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.γ-bis-[4-oxy-phenyl]-propan, 4.β-Dioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

β-Brom-γ-methoxy-α-oxo-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Brom-4.β-dimethoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{18}H_{19}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dimethoxy-chalkon-dibromid mit Methanol (STRAUS, *A.* 374, 140). — Nadeln (aus Methanol). F: 108—109°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

6. *[4-Oxy-phenyl]-[α.β-dioxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α.β-Dioxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4.α.β-Trioxy-β-phenyl-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.β-Diacetoxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenglykol-diacetat $C_{20}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-β-anisoyl-äthylenoxyd beim Behandeln mit Essigsäure-

anhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Jörlander, *B.* **50**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure erhält man [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-keton.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***4.4'-Dioxy-a.a'-dioxo-dibenzyl, Bis-[4-oxy-phenyl]-diketon, 4.4'-Dioxy-benzil*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-benzil, Anisil $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 428)*. *B.* Aus Anisol, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (Staudinger, *B.* **45**, 1594; St., Schlenker, Goldstein, *Helv.* **4**, 341). — Die Krystalle fluorescieren (Padoa, Santi, *R. A.L.* [5] **20 I**, 676; P., *G.* **44 II**, 547). F: 133° (St., Sch., G.).

4.4'-Diäthoxy-benzil $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Dicyan und Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Phenetol, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff ein und zerlegt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure; Ausbeute 5% der Theorie (Vorländer, *B.* **44**, 2464). — Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 149°. — Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 4.4'-Diäthoxy-benzilsäure. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung. Liefert ein bei 171° schmelzendes Bis-phenylhydrazon.

2. ***3.3'-Dioxy-stilbenchinon*** $C_{14}H_{10}O_4 =$
$OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=\!=}CH}{C(OH):CH}>C:CH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=\!=}CH}{CH:C(OH)}>CO$.

2.5.2'.5'-Tetrabrom-3.3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon $C_{16}H_{10}O_2Br_4S_2 =$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr{=\!=}CH}{C(S\cdot CH_3):CBr}>C:CH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=\!=}CBr}{CBr:C(S\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Neben 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl beim Schütteln von 2.5.1¹-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol in Äther mit Natriumacetat-Lösung oder mit wasserfreiem Natriumacetat (Zincke, Frohneberg, Kempf, *A.* **381**, 42). Durch Oxydation von 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-stilben mit Salpetersäure (D: 1,4) in heißem Eisessig (Z., F., K., *A.* **381**, 47). — Tiefschwarzes Pulver. Schmilzt gegen 240° (Zers.). Schwer löslich in Tetrachloräthan, leichter in heißem Nitrobenzol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-stilben. Liefert mit Bromwasserstoff in Chloroform 2.5.2'.5'.a.a'-Hexabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und gegen konz. Salpetersäure: Z., F., K., *A.* **381**, 44. Gibt mit methylalkoholischer Natronlauge 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-a.a'-dimethoxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl. Liefert beim Kochen mit Eisessig, Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'.a.a'-tetraacetoxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl.

3. ***4.4'-Dioxy-2.2'-diformyl-diphenyl, 4.4'-Dioxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CHO)\cdot C_6H_3(CHO)\cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-2.2'-diformyl-diphenyl, 4.4'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2') $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CHO)\cdot C_6H_3(CHO)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 6-Jod-3-methoxy-benzaldehyd mit Anilin, erhitzt das entstandene Anil mit Kupferpulver auf 160—180° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkohol und Salzsäure (Mayer, *B.* **47**, 411). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 123—124°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig 2.7-Dimethoxy-phenanthrenchinon.

4. ***6.6'-Dioxy-2.2'-diformyl-diphenyl, 6.6'-Dioxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CHO)\cdot C_6H_3(CHO)\cdot OH$.

6.6'-Dimethoxy-2.2'-diformyl-diphenyl, 6.6'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2') $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CHO)\cdot C_6H_3(CHO)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dianil (Syst. No. 1604) durch Einw. von etwas Salzsäure in heißem Alkohol (Mayer, *B.* **45**, 1110). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°.

5. ***1.4.10-Trioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1.4.10-Trioxy-anthron-(9), Leukochinizarin*** (Leukochinizarin II) $C_{14}H_{10}O_4 =$
$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OH)}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 431)*. *B.* Durch Reduktion von 1.2.4-Trioxy-anthrachinon

mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei 20—30° (BAYER & Co., D. R. P. 246079; *C.* 1912 I, 1598; *Frdl.* 11, 589). — Reaktion mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$: B. & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390.

6. ***1.5.10-Trioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1.5.10-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.5.9.10-Tetraoxy-anthracen, 1.5-Dioxy-anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{10}O_4 = OC<\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}>CH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C\left\{\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}\right\}C\cdot OH$.

1.5.10-Triacetoxy-anthron-(9) bezw. **9-Oxy-1.5.10-triacetoxy-anthracen** $C_{20}H_{16}O_7 = OC<\frac{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}>CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C\left\{\frac{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}\right\}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Diacetoxy-anthrachinon bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HIROSÉ, *B.* 45, 2479). — Fast farblose Blättchen. F: 265—270°. Die Lösungen fluorescieren stark.

7. ***1.8.10 (oder 4.5.10)-Trioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1.8.10 (oder 4.5.10)-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.8.9.10-Tetraoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_4 = OC<\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}>CH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C\left\{\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}\right\}C\cdot OH$.

10-Oxy-1.8(oder 4.5)-diacetoxy-anthron-(9) bezw. **9.10-Dioxy-1.8-diacetoxy-anthracen** $C_{18}H_{14}O_6 = OC<\frac{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}>CH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C\left\{\frac{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)}\right\}C\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 1.8-Dioxy-anthrachinon oder 1.8-Diacetoxy-anthrachinon mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HIROSÉ, *B.* 45, 2480). — F: 188—190°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, 2.4-Dioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.4-Dioxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.2'.4'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 2.4-Dioxy-acetophenon beim Erhitzen mit konz. wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* 45, 188; DUTTA, WATSON, *Soc.* 101, 1242). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (D., W.). Orangefarbene Nadeln mit 1 Mol H_2O (aus verd. Alkohol); das Krystallwasser wird bei 120° abgegeben (G., T.). F: 188° (D., W.), 185° (Zers.) (G., T.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser und Benzol (D., W.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und mit verd. Natronlauge orangefarbene Lösungen (G., T.); nach D., W. sind die alkal. Lösungen rot. Ist ein Beizenfarbstoff (D., W.).

2.4-Diäthoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.4-Diäthoxy-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-2'.4'-diäthoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Diäthoxy-acetophenon und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (TAMBOR, *B.* 44, 3218). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); grünlichgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 164° (Zers.). Die Krystalle werden durch konz. Schwefelsäure orange gefärbt und mit gelber Farbe gelöst.

2.4-Diäthoxy-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon, 2'.4'-Diäthoxy-2-acetoxy-chalkon $C_{21}H_{22}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69° (TAMBOR, *B.* 44, 3219). — Gibt mit Brom in CS_2 5'-Brom-2'.4'-diäthoxy-2-acetoxy-chalkondibromid.

2.4-Diacetoxy-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon, 2.2'.4'-Triacetoxy-chalkon $C_{21}H_{18}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.2'.4'-Trioxy-chalkon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TAMBOR, GUBLER, *Helv.* 2, 102). — Nadeln (aus CS_2 oder absol. Alkohol). F: 170—171°. — Färbt sich an der Luft hellgrün.

5-Methoxy-2-[2-methoxy-cinnamoyl]-phenoxyessigsäure $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure (*Hptw. Bd. VIII, S. 269*) und Salicylaldehydmethyläther in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* 43, 2159). — Krystallisiert aus Alkohol bei langsamem Abkühlen in gelben Prismen, bei raschem Abkühlen in farblosen Nadeln, die beim Trocknen zu einem gelben Pulver zerfallen. F: 128°. — Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-3-[2-methoxy-styryl]-cumaron. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Spieße (aus Alkohol). F: 111° (A., v. K., *B.* 43, 2159).

2.4-Diäthoxy-ω-[5-brom-2-oxy-benzal]-acetophenon, 5-Brom-2-oxy-2'.4'-diäthoxy-chalkon $C_{19}H_{19}O_4Br = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Diäthoxy-acetophenon und 5-Brom-salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (TAMBOR, *B.* **44**, 3220 Anm. 1). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.).

2.4-Diäthoxy-ω-[5-brom-2-acetoxy-benzal]-acetophenon, 5-Brom-2'.4'-diäthoxy-2-acetoxy-chalkon $C_{21}H_{21}O_5Br = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 112° (TAMBOR, *B.* **44**, 3220 Anm. 1).

2. ***[2.5-Dioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, 2.5-Dioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.5-Dioxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.2'.5'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.5-Dimethoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.5-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-2'.5'-dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-acetophenon *(Hptw. Bd. VIII, S. 271)* und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (TAMBOR, *B.* **44**, 3216). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 119,5°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung. Überführung in 2-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-cumaron: T.

3. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, 3.4-Dioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dioxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.3'.4'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3.4-Dimethoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 433)*. *B.* {Aus Salicylaldehyd... (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1339}; HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* **109**, 1037). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 153° (Zers.). — Liefert mit Salzsäure und Ferrichlorid das Ferrichlorid-Doppelsalz des 2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorids (Syst. No. 2423).

4. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[3-oxy-styryl]-keton, 2.4-Dioxy-ω-[3-oxy-benzal]-acetophenon, 3.2'.4'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd und 2.4-Dioxy-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (TAMBOR, *B.* **49**, 1706). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 209°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 7.3'-Dioxy-flavanon-(4). — Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle tiefrot und löst mit gelber Farbe.

2.4-Dimethoxy-ω-[3-methoxy-benzal]-acetophenon, 3.2'.4'-Trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und 2.4-Dimethoxy-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (TAMBOR, *B.* **49**, 1706). — Schwach gelbe Schuppen (aus Methanol). F: 68°.

2.4-Diacetoxy-ω-[3-acetoxy-benzal]-acetophenon, 3.2'.4'-Triacetoxy-chalkon $C_{21}H_{18}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Schwach gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 100° (TAMBOR, *B.* **49**, 1706). — Gibt mit Brom in Chloroform ein Dibromid, das beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in 7.3'-Dioxy-flavon übergeht.

5-Methoxy-2-[3-methoxy-cinnamoyl]-phenoxyessigsäure $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure *(Hptw. Bd. VIII, S. 269)* in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **43**, 2160). — Nadeln oder dicke Krystalle (aus Alkohol). F: 142° bis 143°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-3-[3-methoxy-styryl]-cumaron. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot und geht mit gelber Farbe in Lösung.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 96° (A., v. K., *B.* **43**, 2160).

5. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, 2.4-Dioxy-ω-[4-oxy-benzal-acetophenon, 4.2'.4'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-acetophenon und 4-Oxy-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (TAMBOR, *B.* **49**, 1708). — Gelbrote Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Aceton). Wird bei 110° wasserfrei. F: 187—188°. — Geht beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure in 7.4'-Dioxy-flavanon-(4) über. — Wird durch konz. Schwefelsäure tiefrot gefärbt und mit dunkelgelber Farbe gelöst; die Lösung nimmt beim Aufbewahren dunkelgrüne Fluorescenz an.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4-methoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.4'-dimethoxy-chalkon, Anisalpäonol $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 433)*. Liefert mit Wasserstoff in Gegen-

wart von Platinschwarz in Alkohol oder Äther 2-Oxy-4-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon (BARGELLINI, FINKELSTEIN, *G.* **42** II, 425).

Verbindung $C_{17}H_{16}O_4Cl_4Sn + {}^1/_4C_6H_6$ (bei 80° getrocknet). *B.* Aus Anisalpäonol und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *A.* **398**, 173). Orangerote Krystalle. Schmilzt gegen 250° zu einer tiefroten Flüssigkeit. Löslich in Pyridin mit rötlichgelber Farbe, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Benzol mit gelber Farbe. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

2.4-Dimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2.4-Dimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.2'.4'-Trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzaldehyd und 2.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3797). Aus 4.2'.4'-Trioxy-chalkon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (TAMBOR, *B.* **49**, 1709). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89° (T.), 88° (K., K.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (K., K.). Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist dunkel orangefarben; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

2.4-Diacetoxy-ω-[4-acetoxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.4'-Triacetoxy-chalkon $C_{21}H_{18}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Schwach gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123° (TAMBOR, *B.* **49**, 1709).

5-Methoxy-2-[4-methoxy-cinnamoyl]-phenoxyessigsäure $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anisaldehyd und 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure *(Hptw. Bd. VIII, S. 269)* in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **43**, 2160). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°. — Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-3-[4-methoxy-styryl]-cumaron. Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt und mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz gelöst. Löst sich in verd. Natronlauge mit grünlichgelber Farbe.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (A., v. K., *B.* **43**, 2161).

6. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, 3.4-Dioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.3'.4'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3.4-Dimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.3'.4'-Trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzaldehyd und 3.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3798). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

7. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-styryl-keton, 2.3.4-Trioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.3'.4'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wurde, s. bei Zimtsäure (Syst. No. 948)[1].

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 434)*. Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Alkohol 2-Oxy-3.4-dimethoxy-β-phenyl-propiophenon (BARGELLINI, MONTI, *G.* **44** II, 31).

8. ***[2.4.5-Trioxy-phenyl]-styryl-keton, 2.4.5-Trioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'.5'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

2.4.5-Trimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'.5'-Trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* **40** II, 346; vgl. REIGRODSKI, TAMBOR, *B.* **43**, 1966). Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Oxyhydrochinon und Cinnamoylchlorid in CS_2 zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (2 Stdn.) (B., FINKELSTEIN, *G.* **42** II, 421). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (B., A.), 116—118° (B., F.), 113—114° (R., T.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Alkohol 2.4.5-Trimethoxy-β-phenyl-propiophenon (B., F.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (B., A.; R., T.).

9. ***[3.4.5-Trioxy-phenyl]-styryl-keton, 3.4.5-Trioxy-ω-benzal-acetophenon, 3'.4'.5'-Trioxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

3.4.5-Trimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 3'.4'.5'-Trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Benzaldehyd

[1]) Das wirkliche 2'.3'.4'-Trioxy-chalkon wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von ELLISON (*Soc.* **1927**, 1723) beschrieben.

in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 523). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 78—78,5°.

10. ***2.4-Dioxy-dibenzoylmethan, 2.4-Dioxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4-Dimethoxy-dibenzoylmethan, 2.4-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 435)*. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-acetophenon und Benzoesäureäthylester in Äther bei allmählichem Zusatz von Natriumamid (ROBINSON, TURNER, *Soc.* **113**, 876). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 57°. — Liefert mit heiße Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) 7-Methoxy-flavon.

11. ***4.5.7-Trioxy-9(oder 10)-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 4.5.7(oder 1.6.8)-Trioxy-2(oder 3)-methyl-anthron-(9)*** bezw. ***4.5.7.9(oder 4.5.7.10)-Tetraoxy-2-methyl-anthracen, 4.5.7(oder 1.6.8)-Trioxy-2(oder 3)-methyl-anthranol-(9), Emodinanthranol, Emodinol*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_2(CH_3) \cdot OH$ bezw. $(HO)_2C_6H_2\left\{{CH \atop C(OH)}\right\}C_6H_2(CH_3) \cdot OH$ *(S. 436)*. Zur Konstitution vgl. EDER, WIDMER, *Helv.* **6**, 981; JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1316. — *V.* u. *B.* Findet sich im Chrysarobin (den durch Krystallisation aus Benzol gereinigten Ausscheidungen aus Höhlungen der Stämme von Andira araroba Aguiar) (HESSE, *A.* **388**, 88; **413**, 363, 369. 373; vgl. TUTIN, CLEWER, *Soc.* **101**, 292 Anm. 1; EDER, *Ar.* **254**, 31). Entsteht bei der Behandlung von Chrysarobin mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure (H., *A.* **388**, 79; vgl. dazu T., C., *Pr. chem. Soc.* **29** [1913], 286; H., *A.* **413**, 352). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf „Dehydroemodinanthranolmonomethyläther" (Syst. No. 4865) (T., C., *Soc.* **101**, 299; E., *Ar.* **253**, 22). {Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Emodinmonomethyläther ... (H., *J. pr.* [2] **57**, 437}; *A.* **388**, 99). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure oder aus Eisessig und Essigester). Schmilzt unter Zersetzung bei 230° bis 240° (H., *A.* **388**, 80); zersetzt sich bei 255° (T., C., *Soc.* **101**, 299) bezw. bei ca. 252° (E., *Ar.* **253**, 22). Sehr leicht löslich in Pyridin (H., *A.* **388**, 79). Schwer löslich in Sodalösung; die Lösung wird an der Luft allmählich bläulichrot (H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Dunkelrot und Braunrot übergehender Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Wasser grün und scheidet einen grünen Niederschlag aus (H.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Emodin (H., *A.* **388**, 80; T., C., *Soc.* **101**, 299). Liefert bei 90—100° mit 2 Tln. Acetanhydrid Emodinolmonoacetat (s. u.) (H.), mit 2—3 Tln. Acetanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat Tetraacetylemodinol (Ergw. Bd. VI, S. 580) (H.; vgl. KRASSOWSKY, Ж. **40**, 1558; *C.* **1909 I**, 772) und geringe Mengen einer gegen 125° schmelzenden Substanz, die bei der Oxydation mit Chromsäure Emodintriacetat gibt (H.)

4.5-Dioxy-7-methoxy-2-methyl-anthron-(9) oder 1.8-Dioxy-6-methoxy-3-methyl-anthron-(9) bezw. 4.5.9 (oder 4.5.10)-Trioxy-7-methoxy-2-methyl-anthracen, Emodinanthranolmonomethyläther, Emodinolmonomethyläther $C_{16}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_2(CH_3) \cdot OH$ bezw. $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2\left\{{CH \atop C(OH)}\right\}C_6H_2(CH_3) \cdot OH$ *(S. 437)*. Konstitution nach EDER, HAUSER, *Helv.* **8**, 143. — *V.* Im Chrysarobin (HESSE, *A.* **388**, 87; **413**, 367; EDER, *Ar.* **253**, 32; **254**, 18, 30). — *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Emodinmonomethyläther mit Zinkstaub und Eisessig (HESSE, *A.* **284**, 187; **286**, 376) vgl. OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 490; H., *A.* **388**, 100; E., *Ar.* **254**, 11. Durch Reduktion von „Dehydroemodinanthranolmonomethyläther" (Syst. No. 4865) mit Zinkstaub und Eisessig (E., *Ar.* **253**, 26). — F: 187—188° (OE., J.; E., *Ar.* **254**, 11), 184° (H., *A.* **413**, 367). Destilliert oberhalb des Schmelzpunkts fast unzersetzt (H.). Kaum löslich in verd. Natronlauge oder Kalilauge (E., *Ar.* **253**, 26; **254**, 12; H.); ziemlich schwer löslich in starker Natronlauge mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz (E., *Ar.* **254**, 11). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb bis orangefarben und wird beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen, grün (E., *Ar.* **254**, 12; H.). — Wird in alkal. Suspension durch Luft zu Emodinmonomethyläther oxydiert (E., *Ar.* **253**, 26; **254**, 12; H., *A.* **413**, 368). Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Triacetylemodinolmonomethyläther (Ergw. Bd. VI, S. 580) (H., *A.* **388**, 100; **413**, 368; E., *Ar.* **254**, 13; vgl. PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 937).

Emodinanthranolmonoacetat, Emodinolmonoacetat $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_6O(CH_3)(OH)_2$. *B.* Aus Emodinol und 2 Tln. Acetanhydrid bei 90—100° (HESSE, *A.* **388**, 80). — Gelbe Blätter (aus Eisessig). F: 199°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Emodinmonoacetat.

12. ***Chrysarobol*** $C_{15}H_{12}O_4$ s. Syst. No. 4865.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$.

1. *a.a'-Dioxy-2.2'-diformyl-dibenzyl, Hydrobenzoin-dialdehyd-(2.2')* $C_{16}H_{14}O_4$ = OHC·C_6H_4·CH(OH)·CH(OH)·C_6H_4·CHO. *B.* Aus Phthalaldehyd bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol, in geringerer Ausbeute bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther (THIELE, WEITZ, *A.* 377, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176° bis 177°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Essigester, Aceton und Ligroin. Löst sich in konz. Salzsäure beim Erwärmen mit gelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) Dihydrodiphthalyl $\left[C_6H_4{<}{CH-\atop CO}{>}O\right]_2$ (Syst. No. 2768), mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung Benzil-dicarbonsäure-(2.2'). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig 2-[2-Formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3).

2. *1.2.9 (oder 3.4.9)-Trioxy-10-oxo-9-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.2.10 (oder 3.4.10)-Trioxy-10-äthyl-anthron-(9)* $C_{16}H_{14}O_4$ = $C_6H_4{<}{C(C_2H_5)(OH)\atop CO}{>}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt den Dimethyläther (s. u.) mit 2 Tln. $AlCl_3$ auf 160° (SIRKER, *Soc.* 107, 1243). — Rötliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 275°. — Färbt chromgebeizte Wolle violett.

Dimethyläther $C_{18}H_{18}O_4$ = $C_6H_4{<}{C(C_2H_5)(OH)\atop CO}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Alizarindimethyläther und $1^1/_2$ Mol Äthylmagnesiumjodid in siedendem Äther (SIRKER, *Soc.* 107, 1243). — Rötlichgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 188°.

4. $\beta.\eta$-Dioxo-$\delta.\varepsilon$-bis-[4-oxy-phenyl]-octan $C_{20}H_{22}O_4$ = CH_3·CO·CH_2·CH(C_6H_4·OH)·CH(C_6H_4·OH)·CH_2·CO·CH_3.

$\beta.\eta$-Dioxo-$\delta.\varepsilon$-bis-[4-methoxy-phenyl]-octan $C_{22}H_{26}O_4$ = CH_3·CO·CH_2·CH(C_6H_4·O·CH_3)·CH(C_6H_4·O·CH_3)·CH_2·CO·CH_3 *(S. 439)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Anisalaceton in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Alkohol, Essigester und Wasser, neben 4-Methoxy-benzylaceton (LAW, *Soc.* 101, 1031).

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

Über das Beizfärbevermögen der Anthrachinonderivate vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* 32, 329; J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 337.

1. *1.2-Dioxy-anthrachinon, Alizarin* $C_{14}H_8O_4$ = $C_6H_4{<}{CO\atop CO}{>}C_6H_2(OH)_2$ *(S. 439)*.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. In geringer Menge im offizinellen Rhabarber (MÜLLER, *Soc.* 99, 967). Über Vorkommen von Alizarin in Krebspanzern vgl. KORNFELD, *Ch. Z.* 36, 59; 37, 71; vgl. dagegen GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* 36, 1377. — *B.* Durch Erhitzen von 9.10-Dinitro-anthracen oder von 10-Nitro-anthron-(9) mit Natronlauge, Salpeter, Kalk und Na_2SO_3 auf 200° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 292247; *C.* 1916 II, 117; *Frdl.* 13, 432). Man erhitzt Anthrachinon mit Natronlauge und Na_2SO_3 oder mit Natronlauge, Salpeter und Na_2SO_3 auf 180—200° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Luft (BAYER & Co., D. R. P. 241806, 249368; *C.* 1912 I, 180; 1912 II, 466; *Frdl.* 10, 594; 11, 586); bei diesem Verfahren läßt sich Na_2SO_3 durch Stoffe ersetzen, die in der Schmelze in Na_2SO_3 übergehen, wie Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_4$, Natriumsulfid und die Natriumsalze der Nitrilosulfonsäure, der Naphthalintrisulfonsäure-(1.3.5) (B. & Co., D. R. P. 251236; *C.* 1912 II, 1321; *Frdl.* 11, 587) und der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 245987; *C.* 1912 I, 1599; *Frdl.* 10, 595). Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Einw. von Ätzkali und wenig Alkohol und nachfolgende Luftoxydation (BASF, D. R. P. 287270; *C.* 1915 II, 935; *Frdl.* 12, 431). — Über die technische Darstellung des Alizarins vgl. POHL in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 197; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 529; J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 350, 354.

Physikalische Eigenschaften.

Orangefarbene Nadeln (aus Tetrachloräthan) (MÜLLER, *Soc.* 99, 968). Lichtabsorption von festem und dampfförmigem Alizarin: KOENIGSBERGER, KÜPFERER, *Ann. Phys.* [4] 37, 603, 625; MEEK, *Soc.* 111, 972. Lichtabsorption von Alizarin in Lösungen und Lichtreflexion von festem Alizarin: KOE., KÜ., *Ann. Phys.* [4] 37, 608. Elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem (?) Alizarin bei 233°: KOE., SCHILLING, *Ann. Phys.* [4] 32, 211. Löslichkeit in Wasser bei 25°: $2,5 \times 10^{-6}$ Mol/l, bei 18°: $2,1 \times 10^{-6}$ Mol/l (HÜTTIG, *Ph. Ch.* 87, 151, 152). Bildung übersättigter Lösungen: H., *Ph. Ch.* 87, 144; Chem. Fabr. Grünau, D. R. P. 219757; 226941; *C.* 1910 I, 1073; II, 1344; *Frdl.* 9, 843; 10, 764. In 100 g 95%iger Ameisensäure lösen sich bei 21° ca. 0,1 g, bei Siedetemperatur ca. 0,8 g Alizarin (ASCHAN, *Ch. Z.* 37, 1117). Löslichkeit in Salzsäure: H., *Ph. Ch.* 87, 155; in wäßrigem Ammoniak und in Natronlauge: H., *Ph. Ch.* 87, 147, 148. Absorptionsspektrum von Alizarin in Alkohol: MEEK, WATSON, *Soc.* 109, 545; in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* 46, 90; MEEK, *Soc.* 111, 973; in alkal. Lösungen: WILLSTÄTTER, STOLL, UTZINGER, *A.* 385, 182; MEEK, WA.; MEEK; MEY., F., *B.* 46, 87; H., *Ph. Ch.* 88, 186. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: CALCAGNI, *G.* 45 II, 366; H., *Ph. Ch.* 87, 138. Elektrolytische Dissoziationskonstanten (aus der Löslichkeit in Alkali und Ammoniak berechnet): H., *Ph. Ch.* 87, 151, 152; (aus der Farbstärke in Alkalilauge berechnet): H., *Ph. Ch.* 88, 185. Verhalten von Alizarin gegen kolloidale Lösungen von $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$: HALLER, *C.* 1913 I, 928. Zum Verhalten von Alizarin als Indicator vgl. HILDEBRAND, *Am. Soc.* 35, 856.

Chemisches Verhalten. Verwendung; Analytisches.

Alizarin wird in alkal. Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff im Licht zersetzt (GEBHARD, *B.* 43, 752 Anm. 5). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig und Äther bei tiefer Temperatur eine Lösung von Anthradichinon-(1.2; 9.10) (S. 491) (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* 411, 349). Liefert mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure 1.2.4-Trioxy-anthrachinon (D., FICK, *A.* 411, 327). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung {β-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-vinyl}-glyoxylsäure (SCHOLL, ZINKE, *B.* 51, 1428). Bei der Reduktion von Alizarin mit amalgamiertem Zink und Salzsäure erhält man ein Hexahydroanthracen (Ergw. Bd. V, S. 269) und geringe Mengen 9.10-Dihydro-anthracen (CLEMMENSEN, *B.* 47, 685). Zur Verküpung mit sodaalkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung vgl. SCHREINER, D. R. P. 282947; *C.* 1915 I, 771; *Frdl.* 11, 1202. Liefert bei der Einw. von alkal. Kaliumhypochlorit-Lösung oder beim Einleiten von Chlor in eine alkal. Lösung 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') (SCHOLL, D. R. P. 274784; *C.* 1914 II 96; *Frdl.* 12, 434; *B.* 52, 1831). Einw. von Aluminiumchlorid auf Alizarin: SCHO., *B.* 52, 1832 Anm. 2. Beim Erhitzen von Alizarinsalzen mit Äthylenbromid entsteht Alizarinäthylenäther (Syst. No. 2768) (Höchster Farbw., D. R. P. 280975; *C.* 1915 I, 31; *Frdl.* 12, 433).

Über die Anwendung des Alizarins in der Färberei (s. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1141) vgl. GRANDMOUGIN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 51; KORNFELD, *Ch. Z.* 36, 29, 42, 59. Absorptionsspektrum der Färbungen auf mit Aluminium, Chrom und Zinn gebeizter Wolle: MEEK, WATSON, *Soc.* 109, 545. Zur Zusammensetzung und Konstitution der Alizarinlacke und zur Theorie des Färbens mit Alizarin vgl. J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 339; K.; MÖHLAU, *B.* 46, 443; PFEIFFER, *A.* 398, 147; HÜTTIG, *Ph. Ch.* 87, 165; HALLER, *C.* 1914 I, 2211; WEINLAND, BINDER, *B.* 47, 979.

Analyse von Handels-Alizarin: ILJINSKY bei J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 356.

Salze des Alizarins.

$NaC_{14}H_7O_4$. Löslichkeit in verd. Natronlauge: HÜTTIG, *Ph. Ch.* 87, 149; vgl. Chem. Fabr. Grünau, D. R. P. 219757, 226941; *C.* 1910 I, 1073; II, 1344; *Frdl.* 9, 843; 10, 764. Ist entgegen PERKIN *(Hptw., S. 443)* auch in kaltem Wasser löslich (vgl. Chem. Fabr. Grünau). — $KC_{14}H_7O_4 + C_{14}H_8O_4$. Bronzeglänzendes, schwarzrotes krystallinisches Pulver (WEINLAND, BINDER, *B.* 47, 983). Löslich in Wasser und in Alkohol mit roter Farbe. — $KC_{14}H_7O_4$. Bronzeglänzendes, schwarzbraunes Krystallpulver (W., B., *B.* 47, 984). Löslich in Wasser mit roter, in Alkohol mit rotvioletter Farbe. — $K_2C_{14}H_6O_4 + KC_{14}H_7O_4$. Dunkelviolettes Pulver (W., B., *B.* 47, 984). Löslich in Wasser mit roter, in Alkohol mit violetter Farbe. — $CuC_{14}H_6O_4$. Dunkelrote Krystalle (aus Methanol) (CROSSLEY, *Am. Soc.* 41, 2082). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und kaltem Wasser, löslich in Alkohol mit weinroter, in Aceton mit dunkelroter, in Nitrobenzol mit dunkelbrauner Farbe. Gibt mit Anilin eine dunkelpurpurfarbene Lösung. — $ZnC_{14}H_6O_4$ (GUGGIARI, *B.* 45, 2444). — $CdC_{14}H_6O_4$. Braune Krystalle (aus Methanol) (C., *Am. Soc.* 41, 2082). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton mit weinroter Farbe. — $Al(C_{14}H_7O_4)_3$ (bei 105°). Dunkelbraunes Pulver (MÖHLAU, *B.* 46, 451). Unlöslich in Wasser. Ist gegen 1 n-Salzsäure beständig; löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe (M., *B.* 46, 449). — $Ca_3Al_2(C_{14}H_6O_4)_6$ (bei 110°). Violettbraunes Pulver

(M., *B.* **46**, 452). Unlöslich in Wasser. Gegen 1 n-Salzsäure und 1 n-Natronlauge beständig (M., *B.* **46**, 449). — $TlC_{14}H_7O_4$ (G., *B.* **45**, 2444). — $La_2(C_{14}H_6O_4)_3$ (G.). — $Ce_2(C_{14}H_6O_4)_3$ (G.). — $Nd_2(C_{14}H_6O_4)_3$ (G.). — $C_{14}H_7O_4Cl_3Sn + 0{,}25\,C_6H_6$. *B.* Aus Alizarin und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *B.* **44**, 2656; *A.* **398**, 177). Violettschwarzes krystallinisches Pulver. Färbt sich an der Luft erst braun, dann orange. Löslich in Eisessig mit gelber, schwer löslich in Benzol mit gelbgrüner Farbe; die alkoh. Lösung ist orangefarben. Durch Einw. von Wasser entsteht eine orangefarbene Masse; diese gibt mit Ammoniak eine erst violettrote, dann orangerote Lösung, aus der Wolle orange gefärbt wird. Gibt mit Pyridin und Wasser die Pyridinverbindung eines basischen Zinnalizarats (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051). — $PbC_{14}H_6O_4$ (G., *B.* **45**, 2444). — $Cr(C_{14}H_7O_4)_3$ (bei 105°). Gelbes Pulver (MÖHLAU, *B.* **46**, 452). Unlöslich in Wasser; gegen 1 n-Salzsäure beständig; löslich in verd. Natronlauge mit violetter Farbe (M., *B.* **46**, 449). — $Ca_3Cr_2(C_{14}H_6O_4)_6$ (bei 110°). Tiefviolettes Pulver (M., *B.* **46**, 453). Unlöslich in Wasser. Wird durch verd. Salzsäure und verd. Natronlauge in der Kälte nicht verändert, in der Wärme etwas zersetzt (M., *B.* **46**, 449). — $MnC_{14}H_6O_4$ (G., *B.* **45**, 2444). — $FeC_{14}H_6O_4$. Über ein Salz, dem diese Zusammensetzung zugeschrieben wird, vgl. CROSSLEY, *Am. Soc.* **41**, 2082. — $Fe(C_{14}H_7O_4)_3$ (bei 105°). Blauschwarzes Pulver (M., *B.* **46**, 452). Unlöslich in Wasser; beständig gegen verd. Salzsäure; löslich in verd. Natronlauge mit blauroter Farbe (M., *B.* **46**, 449). — $(NH_4)_3Fe(C_{14}H_6O_4)_3 + 4H_2O$. Bronzeglänzende mikroskopische Blättchen (W., B., *B.* **47**, 982). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol mit violettroter Farbe. — $Na_3Fe(C_{14}H_6O_4)_3 + 12H_2O$. Rotbraune mikroskopische Krystalle (W., B., *B.* **47**, 981). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol mit violettroter Farbe. — $K_3Fe(C_{14}H_6O_4)_3 + 8H_2O$. Dunkelrotbraunes, krystallinisches Pulver (W., B., *B.* **47**, 981). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol mit violettroter Farbe. — $Ca_3Fe_2(C_{14}H_6O_4)_6 + 6H_2O$. Dunkelbraunrotes Pulver (W., B., *B.* **47**, 982; vgl. M., *B.* **46**, 453). Sehr wenig löslich in Wasser mit blaßroter Farbe; wird durch 0,1 n-Salzsäure und 0,5 n-Essigsäure rasch zersetzt; löslich in 0,1 n-Natronlauge mit violettroter Farbe (W., B.). — $CoC_{14}H_6O_4$ (G., *B.* **45**, 2444). — $Co(C_{14}H_7O_4)_3$ (CROSSLEY, *Am. Soc.* **41**, 2083). — $NiC_{14}H_6O_4$. Dunkelpurpurfarbige Krystalle (aus Methanol) (C., *Am. Soc.* **41**, 2082). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol mit roter, in Aceton mit brauner, in Anilin mit olivgrüner Farbe.

1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon, Alizarin-2-methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 444)*. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (PFEIFFER, *A.* **398**, 181). — Verbindung $C_{15}H_9O_4Cl_3Sn + \frac{1}{2}C_6H_6$ (bei 100°). *B.* Aus Alizarin-2-methyläther oder Alizarindimethyläther und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PF., *A.* **398**, 182, 188). Violettschwarzes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei hoher Temperatur. Etwas löslich in Benzol mit grünlicher Farbe; wird durch Wasser, Alkohol oder Pyridin zersetzt. Wird an der Luft allmählich orangegelb.

1.2-Dimethoxy-anthrachinon, Alizarindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 444)*. F: 214° (PFEIFFER, *A.* **398**, 187). — Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,51) oder mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 4-Nitro-alizarindimethyläther und ein rotes, in Alkalien lösliches Produkt (SEER, KARL, *M.* **34**, 638). Liefert mit $SnCl_4$ in warmem Benzol die Verbindung $C_{16}H_{12}O_4 + SnCl_4$ (s. u.); bei längerem Kochen mit $SnCl_4$ in Benzol erhält man die Zinnchloridverbindung des Alizarin-2-methyläthers (s. o.) (PF.). Liefert in siedendem Äther mit $1\frac{1}{2}$ Mol Äthylmagnesiumjodid den Dimethyläther des 1.2.9(oder 3.4.9)-Trioxy-10-oxo-9-äthyl-9.10-dihydro-anthracens, mit 3 Mol Äthylmagnesiumjodid 9.10-Dioxy-1.2-dimethoxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen (SIRKER, *Soc.* **107**, 1243). — Verbindung $C_{16}H_{12}O_4 + SnCl_4$. Bräunlichgelbe bis goldgelbe Blättchen (PF.). Löslich in heißem absol. Alkohol mit gelber, in heißem Benzol mit orangegelber Farbe. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

[Anthrachinonyl-(2)]-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-äther, Alizarin-2-[anthrachinonyl-(2)-äther] $C_{28}H_{14}O_6 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$. Eine Verbindung, für die früher diese Konstitution vermutet wurde, ist von PERKIN, SEWELL (*Soc.* **123**, 3032) als Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid (vgl. *Hptw., Bd. XI, S. 338)* erkannt worden.

Bis-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-äther, Alizarin-2-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{28}H_{14}O_7 = [C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_2(OH)]_2O$. Eine Verbindung, für die früher diese Konstitution vermutet wurde, ist von PERKIN, SEWELL (*Soc.* **123**, 3032) als Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfoxyd (vgl. *Hptw., Bd. XI, S. 338*) erkannt worden.

1.2-Diacetoxy-anthrachinon, Alizarindiacetat $C_{18}H_{12}O_6$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 445)*. *B.* Aus Alizarin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (MÜLLER, *Soc.* **99**, 968). — Krystalle (aus Eisessig). F: 186—187°.

3-Chlor-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Chlor-alizarin $C_{14}H_7O_4Cl$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6HCl(OH)_2$ *(S. 446)*. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine heiße wäßrige Lösung von Alizarin-sulfonsäure-(3) (HELLER, *B.* **46**, 2706). — Krystalle (aus Eisessig). F: 270—271°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig-Lösung 3-Chlor-4-nitro-alizarin, in schwefelsaurer Lösung 3-Chlor-1.2.4-trioxy-anthrachinon (S. 741). — Löslich in Ammoniak mit blauvioletter, in Sodalösung mit weinroter, beim Erhitzen in Blauviolett übergehender Farbe. Farbstoffeigenschaften: H.

3-Brom-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Brom-alizarin $C_{14}H_7O_4Br$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6HBr(OH)_2$ *(S. 446)*. *B.* Man setzt Kaliumbromid und Kaliumbromat zu einer schwefelsauren Lösung von Alizarin-sulfonsäure-(3) (HELLER, *B.* **46**, 2704). — Braunrote Nadeln (aus Toluol). F: 260—261°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in Amylalkohol, ziemlich leicht in Aceton und Alkohol, schwer in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in rauchender Schwefelsäure mit violettroter, in verd. Alkalien mit blauvioletter Farbe. — Farbstoffeigenschaften: H.

Diacetat, 3-Brom-1.2-diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_{11}O_6Br$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6HBr(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 446)*. *B.* Aus 3-Brom-alizarin durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (HELLER, *B.* **46**, 2705). — Blaßgelbe Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform.

4-Jod-1.2-dimethoxy-anthrachinon, 4-Jod-alizarindimethyläther $C_{16}H_{11}O_4I$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6HI(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-alizarindimethyläther durch Einw. von wäßr. Kaliumjodid-Lösung (SEER, KARL, *M.* **34**, 641). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 172—174°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 310° 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-dianthrachinonyl-(1.1'). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit roter Farbe.

3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Nitro-alizarin (Alizarinorange) $C_{14}H_7O_6N$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H(NO_2)(OH)_2$ *(S. 447)*. Verhalten gegen kolloidale Lösungen von $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$: HALLER, *C.* **1913** I, 929. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumcarbonat auf 250—260° 1.5-Dioxy-2.3;6.7-diphthalyl-diphenylendioxyd (Syst. No. 2843) (Höchster Farbw., D. R. P. 293660; *C.* **1916** II, 621; *Frdl.* 13, 441). — $TlC_{14}H_6O_6N$ (GUGGIARI, *B.* **45**, 2445). — $Ce_2(C_{14}H_5O_6N)_3$ (G.). — $PbC_{14}H_5O_6N$ (G.). — $MnC_{14}H_5O_6N$ (G.).

4-Nitro-1.2-dimethoxy-anthrachinon, 4-Nitro-alizarindimethyläther $C_{16}H_{11}O_6N$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrierung von Alizarindimethyläther mit Salpetersäure (D: 1,51) oder Salpeterschwefelsäure bei 0° (SEER, KARL, *M.* **34**, 638). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 209—210°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und CS_2, leicht in heißem Aceton, Eisessig und Nitrobenzol und in kaltem Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit violetter, beim Erhitzen in Rot übergehender Farbe.

3-Chlor-4-nitro-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Chlor-4-nitro-alizarin $C_{14}H_6O_6NCl$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6Cl(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-alizarin und konz. Salpetersäure in Eisessig, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 40—45° (HELLER, *B.* **46**, 2706). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich gegen 220° unter geringer Zersetzung dunkelrot und wird bei weiterem Erhitzen wieder heller; schmilzt bis 285° nicht. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Phthalsäure. Liefert beim Erwärmen mit Anilin in Sodalösung 3-Chlor-1.2-dioxy-4-anilino-anthrachinon. — Löst sich langsam in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die alkal. Lösungen sind blauviolett. Farbstoffeigenschaften: H.

1-Oxy-2-mercapto-anthrachinon, 2-Thio-alizarin $C_{14}H_8O_3S$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)\cdot SH$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Oxy-anthrachinon mit Natriumsulfid auf 125—150° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 439). — Bräunlichgelbes Pulver. — Oxydiert sich leicht zu einem in Natronlauge sehr wenig löslichen Disulfid. Liefert in alkal. Lösung mit Hypochlorit 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2).

1.2-Dimercapto-anthrachinon, Dithioalizarin $C_{14}H_8O_2S_2 = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(SH)_2$. Dinatriumsalz. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von fein verteiltem 1.2-Dichlor-anthrachinon mit wäßrig-alkoholischer Natriumpolysulfid-Lösung (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). Löslich in Wasser mit blauer Farbe. Liefert beim Kochen mit 1.2-Dichlor-anthrachinon in Nitrobenzol oder Naphthalin 1.2;5.6(oder 1.2;7.8)-Diphthalyl-thianthren (BASF, D. R. P. 248171; *C.* 1912 II, 216; *Frdl.* 11, 658).

2. ***1.3-Dioxy-anthrachinon, Purpuroxanthin, Xanthopurpurin*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 448).* Gibt mit 1-Mercapto-anthrachinon und konz. Schwefelsäure bei 170° einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 235094; *C.* 1911 II, 116; *Frdl.* 10, 744).

1.3-Diphenoxy-anthrachinon $C_{26}H_{16}O_4 = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Dibrom-anthrachinon (ULLMANN, EISER, *B.* 49, 2162) oder 1.3-Dichlor-anthrachinon (ECKERT, TOMASCHEK, *M.* 39, 858) mit Phenol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 167°; sehr wenig löslich in Ligroin und Äther, schwer in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig (U., EI.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (U., EI.).

2.4-Dichlor-1.3-dioxy-anthrachinon, 2.4-Dichlor-xanthopurpurin $C_{14}H_6O_4Cl_2 = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Aus 2-[3.5-Dichlor-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Einw. einer Lösung von Borsäure in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei Wasserbadtemperatur (METTLER, *B.* 45, 803). — Gelbe Krystalle (aus Phenol). F: 236—238°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Sodalösung mit orangeroter Farbe.

3. ***1.4-Dioxy-anthrachinon, Chinizarin*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 450).* *B.* u. *Darst.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-methoxy-anthrachinon mit Borsäure in konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* 1911 I, 181; *Frdl.* 10, 592). Man erhitzt 4-Chlor-phenol oder Sulfonsäuren des 4-Chlor-phenols mit Phthalsäureanhydrid und konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 180—200° und zerlegt den entstandenen Borsäure-Schwefelsäure-Ester mit Wasser oder Alkalien; Ausbeute 70% bis 80% der Theorie, berechnet auf 4-Chlor-phenol (BAYER & Co., D. R. P. 255031; *C.* 1913 I, 354; *Frdl.* 11, 588; Organic Syntheses 6 [New York 1926], S. 78). — Krystalle (aus Eisessig). F: 200—202° (korr.) (Organic Syntheses 6, S. 79). Löslich in 12—13 Tln. siedendem Eisessig (SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER, *B.* 52, 2259 Anm. 1). Löslichkeit in Wasser: HÜTTIG, *Ph. Ch.* 87, 162. Absorptionsspektrum im Dampfzustand: MEEK, *Soc.* 111, 971; in Alkohol: MEEK, WATSON, *Soc.* 109, 546; MEEK; in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* 46, 90; MEEK, *Soc.* 111, 972, 974; FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 291; in alkal. Lösung: MEY., FI., *B.* 46, 88; MEEK, W.; MEEK. Absorptionsspektrum von Chinizarin auf gebeizter Wolle: MEEK, W. Elektrolytische Dissoziationskonstante (aus der Löslichkeit in Wasser und Ammoniak berechnet): H. — Chinizarin liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur Anthradichinon-(1.4;9.10) (S. 491) (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* 411, 346; vgl. LESSER, *B.* 47, 2526). Gibt beim Erhitzen mit Sodalösung auf 120° unter Druck 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') und 1.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd (s. Formel auf S. 715) (BAYER & Co., D. R. P. 146223; *C.* 1903 II, 1299; *Frdl.* 7, 185; vgl. R. E. SCHMIDT, STEIN, BAMBERGER, *B.* 63, 300). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig oder Nitrobenzol bei 40—50° 2-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 272299; *C.* 1914 I, 1388; *Frdl.* 11, 590). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 240—260° in Gegenwart von Jod einen violetten Küpenfarbstoff (KNOLL & Co., D. R. P. 247186; *C.* 1912 II, 73; *Frdl.* 10, 298). Liefert beim Erhitzen mit Natriumsulfid auf 140—150° 1.4-Dioxy-2-mercapto-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* 1916 I, 397; *Frdl.* 12, 439). Beim Kochen mit wäßr. Lösungen von Natriumsulfit oder Kaliumsulfit und Braunstein erhält man 1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 287867; *C.* 1915 II, 1063; *Frdl.* 12, 436). — $CuC_{14}H_6O_4$ (GUGGIARI, *B.* 45, 2445). — $C_{14}H_6O_4Cl_2Sn + C_6H_6$. *B.* Aus Chinizarin und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (PFEIFFER, *A.* 398, 183). Bordeauxrotes krystallinisches Pulver. Wird bei 100° benzolfrei. Färbt sich bei höherer Temperatur schwarz. Löslich in Pyridin mit braungelber Farbe, etwas löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $UO_2C_{14}H_6O_4$ (G.). — $CoC_{14}H_6O_4$ (G.).

Verbindung $C_{28}H_{12}O_8$ *(S. 451)*. Ist als 1.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2569) erkannt worden (R. E. SCHMIDT, STEIN, BAMBERGER, *B.* 63, 303); die von SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER (*B.* 52, 2256) befürwortete Formulierung als 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') ist nicht haltbar (SCHM., ST., B.).

Verbindung $C_{28}H_{14}O_8$ *(S. 452)*. Ist entgegen SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER (*B.* 52, 2256) als einheitliche Verbindung anzusehen und als 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') zu formulieren (R. E. SCHMIDT, STEIN, BAMBERGER, *B.* 63, 301).

1-Oxy-4-methoxy-anthrachinon, Chinizarinmonomethyläther $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100° (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1145). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 189°. — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 140° Chinizarin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

1.4-Dimethoxy-anthrachinon, Chinizarindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 452)*. *B.* Man erhitzt 4-Chlor-1-methoxy-anthrachinon mit Natriummethylat, Natriumacetat und Kupferacetat in Methanol im Autoklaven auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* 1911 I, 180; *Frdl.* 10, 592). Man erhitzt das Kaliumsalz des Chinizarins mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat auf 160° (Höchster Farbw., D. R. P. 242379; *C.* 1912 I, 301; *Frdl.* 10, 592). — Krystalle (aus Benzol). F: 170—171° (H. F.).

1.4-Diphenoxy-anthrachinon, Chinizarindiphenyläther $C_{26}H_{16}O_4$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit Kaliumphenolat und Phenol in Gegenwart von Kupferpulver (ULLMANN, BILLIG, *A.* 381, 16, 17 Anm.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in siedendem Methanol, leicht in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig mit goldgelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Bräunt sich am Licht.

2-Chlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-Chlor-chinizarin $C_{14}H_7O_4Cl$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6HCl(OH)_2$ *(S. 452)*. *B.* Aus Anthradichinon-(1.4;9.10) (S. 491) und Chlorwasserstoff in Eisessig (DIMROTH, SCHULTZE, *A.* 411, 348). — Rubinglänzende Tafeln (aus Toluol). F: 239—240°. Löst sich in Natronlauge, konz. Schwefelsäure und borsäurehaltiger Schwefelsäure mit ähnlichen Farben wie Chinizarin; Absorptionsspektrum der Lösungen: D., SCH.

5.6-Dichlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 5.6-Dichlor-chinizarin $C_{14}H_6O_4Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 3.4-Dichlor-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und Borsäure bis auf 190° und behandelt das Reaktionsprodukt bei 150—165° mit 94%iger Schwefelsäure (FREY, *B.* 45, 1362). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 208°. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe. — Gibt mit 2-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol 6-Chlor-1.4-dioxy-5-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon.

5.6-Dichlor-1.4-diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_{10}O_6Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Säulen (aus Methanol). F: 140° (FREY, *B.* 45, 1363).

5.8-Dichlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 5.8-Dichlor-chinizarin $C_{14}H_6O_4Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 3.6-Dichlor-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und Borsäure bis auf 190° und behandelt das Reaktionsprodukt bei 150—165° mit 94%iger Schwefelsäure (FREY, *B.* 45, 1359). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Löst sich in höher siedenden organischen Lösungsmitteln beim Kochen mit rotbrauner Farbe. Löslich in Alkalien mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt mit Calciumhydroxyd und Wasser in Gegenwart von Kupferpulver bei 250° 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon. Das Kaliumsalz liefert mit überschüssigem Kaliumphenolat bei 180° 8-Chlor-1.4-dioxy-5-phenoxy-anthrachinon. Liefert mit Thiosalicylsäure in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in siedendem Amylalkohol 5.8-Dioxy-1.4-bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-anthrachinon (Syst. No. 1067). Gibt mit Anilin und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupferpulver bei 150—160° 1.4-Dioxy-5.8-dianilino-anthrachinon.

5.8-Dichlor-1.4-diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_{10}O_6Cl_2 = C_6H_2Cl_2<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (FREY, *B.* **45**, 1359).

6.7-Dichlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 6.7-Dichlor-chinizarin $C_{14}H_6O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 452)*. *B.* Man erhitzt 4.5-Dichlor-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und Borsäure bis auf 190° und behandelt das Reaktionsprodukt bei 150—165° mit 94%iger Schwefelsäure (FREY, *B.* **45**, 1363). — F: 288°.

6.7-Dichlor-1.4-diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_{10}O_6Cl_2 = C_6H_2Cl_2<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln. F: 125° (FREY, *B.* **45**, 1364).

5.6.7.8-Tetrachlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 5.6.7.8-Tetrachlor-chinizarin $C_{14}H_4O_4Cl_4 = C_6Cl_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt Tetrachlorphthalsäure oder deren Anhydrid mit Hydrochinon und Borsäure auf 195—230° und erhitzt die entstandene 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.5-dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf 150—165° (HÖVERMANN, *B.* **47**, 1211). — Rote Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Löslich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe und orangefarbiger Fluorescenz; Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: H. — Liefert mit Kalk und Wasser in Gegenwart von Kupferpulver bei 250° 2.3-Dichlor-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (?). Gibt mit p-Toluidin in Gegenwart von Natriumcarbonat und Kupferpulver bei 190—200° 6.7.8-Trichlor-1.4-dioxy-5-p-toluidino-anthrachinon.

5.6.7.8-Tetrachlor-1.4-diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_8O_6Cl_4 = C_6Cl_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (HÖVERMANN, *B.* **47**, 1212).

2-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-Nitro-chinizarin $C_{14}H_7O_6N = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus Chinizarin und Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig oder Nitrobenzol bei 40—50° (BAYER & Co., D.R.P. 272299; *C.* **1914** I, 1388; *Frdl.* **11**, 590). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol und Eisessig). Die Lösung in verd. Natronlauge ist blau bis grünblau und verändert sich beim Erwärmen rasch. Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure blaurot und nimmt schwach rote Fluorescenz an. — Färbt Wolle auf Tonerdebeize bordeauxrot bis braun, auf Chrombeize braunviolett bis braun.

4-Oxy-1-mercapto-anthrachinon, 4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-mercaptan, Monothiochinizarin $C_{14}H_8O_3S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid mit Traubenzucker und wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2187). Über Bildung durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 4-Oxy-1-rhodan-anthrachinon vgl. GATTERMANN, *A.* **393**, 117, 163. — Rote Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 150° gelb; F: 194° (F., SCH.). Löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol (F., SCH.). — Oxydiert sich an der Luft rasch zum Disulfid (S. 718) (G.; F., SCH.). Reaktion mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: Höchster Farbw., D.R.P. 262477; *C.* **1913** II, 555; *Frdl.* **11**, 611. — Die Alkalisalze sind blau (G.; F., SCH.).

4-Oxy-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{15}H_{10}O_3S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\cdot S\cdot CH_3$.

a) Präparat von Gattermann. *B.* Aus 4-Oxy-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Alkalilauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methylhalogenid (G., *A.* **393**, 164). — Rotbraune Nadeln. F: 194°.

b) Präparat von Fries, Schürmann. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid mit Traubenzucker in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat (FR., SCH., *B.* **52**, 2187). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 217°. Löslich in Eisessig, schwerer löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

Methyl-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd $C_{15}H_{10}O_4S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig und konz. Schwefelsäure (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2187). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig + Alkohol). F: 226°. Schwer löslich in

Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Chloroform. — Wird durch Bromwasserstoff in Eisessig zu Methyl-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid vom F: 217° reduziert.

4-Methoxy-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_3S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid mit Natriumsulfid oder Traubenzucker in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfat (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2190). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 187°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

4-Methoxy-1-allylmercapto-anthrachinon, Allyl-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{14}O_3S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Alkalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Allylhalogenid (GATTERMANN, *A.* 393, 158). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

4-Oxy-1-benzylmercapto-anthrachinon, Benzyl-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_3S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Alkalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzylhalogenid (G., *A.* 393, 164). — Blaurote Nadeln (aus Eisessig). F: 242°.

4-Oxy-1-benzylsulfon-anthrachinon, Benzyl-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{21}H_{14}O_5S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 4-Oxy-1-benzylmercapto-anthrachinon (G., *A.* 393, 164). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 216°.

4-Methoxy-1-benzylmercapto-anthrachinon, Benzyl-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{16}O_3S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Alkalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzylhalogenid (G., *A.* 393, 157). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 200°.

4-Methoxy-1-benzylsulfon-anthrachinon, Benzyl-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{22}H_{16}O_5S = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-1-benzylmercapto-anthrachinon (G., *A.* 393, 157). — Hellrote Prismen (aus Eisessig). F: 197°.

Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid, 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonylsulfid $C_{28}H_{14}O_6S = \left[C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\right]_2S$. *B.* Man erhitzt 4-Brom-1-oxy-anthrachinon mit Natriumdisulfid und Natronlauge in verd. Alkohol und kocht das entstandene Natriumsalz mit Eisessig auf (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2187). — Mattrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Xylol, leichter in Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot. — Das Natriumsalz ist sehr wenig löslich.

Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd, 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonylsulfoxyd $C_{28}H_{14}O_7S = \left[C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\right]_2SO$. *B.* Durch Oxydation von Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2188). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 287°. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol, sehr wenig in Eisessig und Alkohol. — Wird durch Bromwasserstoff in Eisessig zu Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid reduziert.

4-Oxy-1-rhodan-anthrachinon $C_{15}H_7O_3NS = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(OH)\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 1-Oxy-4-amino-anthrachinon mit Kaliumrhodanid und Kochen des entstandenen Diazorhodanids mit Wasser (GATTERMANN, *A.* 393, 163). — Braunrote Nadeln (aus Pyridin). F: 231°.

4-Methoxy-1-rhodan-anthrachinon $C_{16}H_9O_3NS = C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 1-Methoxy-4-amino-anthrachinon mit Kaliumrhodanid und Kochen des entstandenen Diazorhodanids mit Wasser (G., *A.* 393, 156). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 245°.

S-[4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{17}H_{12}O_5S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Methoxy-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Alkalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Chloressigsäure (G., *A.* 393, 158). — Hellrote Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2516) (G., *A.* 393, 191).

HC—S, C, CO, $O\cdot CH_3$

Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid, 4.4′-Dioxy-1.1′-dianthrachinonyldisulfid $C_{28}H_{14}O_6S_2 = [C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(OH)\cdot S-]_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Alkalilauge und Oxydation des entstandenen 4-Oxy-1-mercapto-anthrachinons mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 163). Aus 1-Oxy-anthrachinon-sulfinsäure-(4) durch Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 47, 1201). Aus 4-Brom-1-oxy-anthrachinon und Natriumdisulfid in siedendem verd. Alkohol (F., SCH., *B.* 47, 1200 Anm. 5; 52, 2186). — Rotbraune Nadeln oder Prismen (aus Nitrobenzol oder Anilin). F: 307° (F., SCH., *B.* 47, 1201). Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, sehr wenig in Eisessig und Alkohol (F., SCH., *B.* 52, 2186). — Gibt bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4) (F., SCH., *B.* 52, 2188). Wird durch Traubenzucker in wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu 4-Oxy-1-mercapto-anthrachinon reduziert (F., SCH., *B.* 52, 2187). Liefert bei der Einw. von Chlor in Chloroform oder Eisessig 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-chlorid (F., SCH., *B.* 47, 1200; 52, 2189). Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4) (F., SCH., *B.* 52, 2189). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (F., SCH., *B.* 52, 2186). — Natriumsalz. Schwarze, glänzende Blättchen (F., SCH., *B.* 52, 2186).

Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid, 4.4′-Dimethoxy-1.1′-dianthrachinonyldisulfid $C_{30}H_{18}O_6S_2 = [C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Methoxy-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Alkalilauge und Oxydation des entstandenen 4-Methoxy-1-mercapto-anthrachinons mit Luft (GATTERMANN, *A.* 393, 157). Aus 4-Brom-1-methoxy-anthrachinon und Natriumdisulfid in siedendem verdünntem Alkohol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2190). — Rote Nadeln (aus Xylol) (G.), gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol) (F., SCH.). F: 282—283° (G.), 285° (F., SCH.). Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol und Tetrachloräthan, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (F., SCH.). — Wird durch Brom in Chloroform auch in der Wärme nicht verändert (F., SCH.).

1.4-Dimercapto-anthrachinon, Dithiochinizarin $C_{14}H_8O_2S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(SH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dirhodan-anthrachinon mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 166). — Gibt mit Methyljodid in alkal. Lösung 1.4-Bis-methylmercapto-anthrachinon (G.). Umsetzung mit Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: Höchster Farbw., D.R.P. 262477; *C.* 1913 II, 555; *Frdl.* 11, 611. — Bildet ein grünes Kaliumsalz (G.).

1.4-Bis-methylmercapto-anthrachinon, Dithiochinizarin-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_2S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimercapto-anthrachinon und Methyljodid in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 166). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

1.4-Bis-methylsulfon-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_6S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Bis-methylmercapto-anthrachinon (G., *A.* 393, 166). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 280°.

1.4-Bis-äthylmercapto-anthrachinon, Dithiochinizarin-diäthyläther $C_{18}H_{16}O_2S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimercapto-anthrachinon und Äthylhalogenid in alkal. Lösung (G., *A.* 393, 166). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

1.4-Bis-äthylsulfon-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_6S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Bis-äthylmercapto-anthrachinon (G., *A.* 393, 166). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 217°.

1-Methylmercapto-4-phenylmercapto-anthrachinon, Dithiochinizarin-methyläther-phenyläther $C_{21}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenylmercapto-4-rhodan-anthrachinon durch Spaltung mit alkoh. Kalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methyljodid (G., *A.* 393, 189). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 182°.

1-Methylmercapto-4-p-tolylmercapto-anthrachinon, Dithiochinizarin-methyläther-p-tolyläther $C_{22}H_{16}O_2S_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Tolylmercapto-4-rhodan-anthrachinon durch Spaltung mit alkoh. Kalilauge und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Methyljodid (G., *A.* **393**, 190). — Rote Blätter (aus Pyridin). F: 215°.

1.4-Bis-benzylmercapto-anthrachinon, Dithiochinizarin-dibenzyläther $C_{28}H_{20}O_2S_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimercapto-anthrachinon und Benzylhalogenid in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 167). — Rote Blätter (aus Eisessig). F: 230°.

1.4-Bis-benzylsulfon-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_6S_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Bis-benzylmercapto-anthrachinon (G., *A.* **393**, 167). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 263°.

1.4-Bis-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon, Dithiochinizarin-di-anthrachinonyl-(2)-äther $C_{42}H_{20}O_6S_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz oder Kaliumsalz des 2-Mercapto-anthrachinons und $^1/_2$ Mol 1.4-Dichlor-anthrachinon in siedendem Naphthalin oder Nitrobenzol, mit oder ohne Zusatz von Kupfer oder Kupferchlorür (BAYER & Co., D. R. P. 274357; *C.* **1914** I, 2126; *Frdl.* **12**, 441). — Scharlachrote Prismen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — Färbt Baumwolle aus der Küpe orange.

1-Phenylmercapto-4-rhodan-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Phenylmercapto-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) mit Kaliumrhodanid in siedendem Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 188). — Gelbrote Nadeln (aus Pyridin). F: 228°.

1-p-Tolylmercapto-4-rhodan-anthrachinon $C_{22}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 1-p-Tolylmercapto-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) mit Kaliumrhodanid in siedendem Wasser (G., *A.* **393**, 189). — Rotgelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 241°. — Gibt mit konz. Ammoniak bei 140° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300) (G., *A.* **393**, 194).

1.4-Dirhodan-anthrachinon $C_{16}H_6O_2N_2S_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot CN)_2$. *B.* Durch Umsetzen von diazotiertem 4-Chlor-1-amino-anthrachinon, 4-Nitro-1-amino-anthrachinon oder 1-Rhodan-4-amino-anthrachinon mit Kaliumrhodanid und Kochen der entstandenen Diazorhodanide mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 165; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 744). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (G.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol mit gelblicher, auf Zusatz von Alkali in Grün übergehender Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivbraun (B. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 160° die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4631) (G., *A.* **393**, 193). Liefert mit Natriumsulfid und Schwefel in 10%igem Ammoniak im Wasserbad die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4300) (B. & Co.).

[Formeln I. und II.]

Anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(1.4), Dithiochinizarin-S.S'-diessigsäure $C_{18}H_{12}O_6S_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 1.4-Dimercapto-anthrachinon mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 167). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

Bis-[4-p-tolylmercapto-anthrachinonyl-(1)]-disulfid, 4.4'-Bis-p-tolylmercapto-1.1'-dianthrachinonyldisulfid $C_{42}H_{26}O_4S_4 = \left[C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot S-\right]_2$. *B.* Aus 1-p-Tolylmercapto-4-rhodan-anthrachinon durch Spaltung mit alkoh. Kalilauge und nachfolgende Oxydation mit Luft (GATTERMANN, *A.* **393**, 190). — Orangerote Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 330°.

4. ***1.5-Dioxy-anthrachinon, Anthrarufin*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3\cdot OH$ *(S. 453)*. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Kaliumcarbonat und Nitrobenzol, neben Bis-[5-oxy-anthrachinonyl-(1)]-äther (AGFA, D.R.P.

283482; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 430). — Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: $1,2\times10^{-6}$ Mol/l (HÜTTIG, *Ph. Ch.* **87**, 162). Absorptionsspektrum in alkal. Lösung und in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* **46**, 88, 90. Elektrolytische Dissoziationskonstante (aus der Löslichkeit in Wasser und in Ammoniak berechnet): HÜ. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig 1.5-Dioxy-anthron-(9); bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man das Triacetat des 1.5.9-Trioxy-anthracens (Ergw. Bd. VI, S. 562) (HIROSÉ, *B.* **45**, 2479). Liefert mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad 4.8-Dichlor-1.5-dioxy-anthrachinon (ULLMANN, D.R.P. 282494; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 426). Gibt m t Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 100° 4.8-Dibrom-1.5-dioxy-anthrachinon (Höchster Farbw., D.R.P. 293694; *C.* **1916** II, 533; *Frdl.* **12**, 425). Gibt mit 2 Mol 1-Mercapto-anthrachinon in konz. Schwefelsäure bei 170° einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D.R.P. 235094; *C.* **1911** II, 117; *Frdl.* **10**, 744).

1.5-Dimethoxy-anthrachinon, Anthrarufindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 454)*. F: 232—234° (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3260).

Bis-[5-oxy-anthrachinonyl-(1)]-äther, 5.5'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyläther $C_{28}H_{14}O_7 = \left(HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_3\right)_2O$. *B.* Neben wenig 1.5-Dioxy-anthrachinon beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Kaliumcarbonat und Nitrobenzol (AGFA, D.R.P. 283482; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 430). — Gelb. Schmilzt weit oberhalb 330°. Unlöslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Die Alkalisalze sind in Wasser schwer löslich.

1.5-Diacetoxy-anthrachinon, Anthrarufindiacetat $C_{18}H_{12}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 455)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1.5.10-Triacetoxy-anthron-(9) (HIROSÉ, *B.* **45**, 2479).

1.5-Dimethoxy-anthrachinon-monoxim $C_{16}H_{13}O_4N = OC<{C_6H_3(O\cdot CH_3) \atop C_6H_3(O\cdot CH_3)}>C:N\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dimethoxy-anthrachinon mit Hydroxylaminhydrochlorid und absol. Alkohol auf 175—180° im Einschlußrohr (FREUND, ACHENBACH, *B.* **43**, 3260). — Braune, amorphe Flocken (aus verd. Alkohol). Sintert bei 185°; F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol.

4.8-Dichlor-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Dichlor-anthrarufin $C_{14}H_6O_4Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_2Cl<{CO \atop CO}>C_6H_2Cl\cdot OH$ *(S. 455)*. *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthrachinon und Sulfurylchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (ULLMANN, D. R. P. 282494; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 426). — Natriumsalz. Rot, metallglänzend. Schwer löslich.

4.8-Dibrom-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Dibrom-anthrarufin $C_{14}H_6O_4Br_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br<{CO \atop CO}>C_6H_2Br\cdot OH$ *(S. 456)*. *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthrachinon und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 293694; *C.* **1916** II, 533; *Frdl.* **12**, 425). — Rote Nadeln. Schmilzt oberhalb 315°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr wenig löslich in verd. Natronlauge mit bläulichroter Farbe. Sehr wenig löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Natriumsalz. Rotbraun. Sehr wenig löslich in Wasser.

2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon $C_{14}H_4O_8N_2Br_2$ = $HO\cdot C_6HBr(NO_2)<{CO \atop CO}>C_6HBr(NO_2)\cdot OH$ *(S. 456)*.

S. 456, Zeile 5 v. u. statt „1332" lies „1232".

2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.4.6.8-Tetranitro-anthrarufin $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<{CO \atop CO}>C_6H(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 457)*. Zur Konstitution vgl. WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* **46**, 592. — *B.* (Durch Kochen..... (LIEBERMANN, *B.* **12**, 188); W., P., *B.* **46**, 598). — Gibt bei 2½stdg. Kochen mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure.

1.5-Dimercapto-anthrachinon, 1.5-Disulfhydryl-anthrachinon, Dithioanthrarufin $C_{14}H_8O_2S_2 = HS\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot SH$ *(S. 457)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 1.5-Dirhodan-anthrachinon (GATTERMANN, *A.* **393**, 168). — Liefert in konz. Schwefelsäure bei 170° mit 2 Mol 1-Oxy-anthrachinon einen bordeauxroten, mit 2 Mol 2-Oxy-anthrachinon einen braunroten Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 235094; *C.* **1911** II, 117; *Frdl.* **10**, 744).

1.5-Bis-äthylmercapto-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_2S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) und Äthylmercaptan in verd. Natronlauge bei 60° (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* 1910 II, 611; *Frdl.* 10, 597). Aus 1.5-Dirhodan-anthrachinon durch Spaltung mit alkoh. Kalilauge und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Äthyljodid (GATTERMANN, *A.* 393, 168). — Rote Nadeln (aus Eisessig); F: 230° (G.). Gelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (B. & Co.).

1.5-Bis-phenylmercapto-anthrachinon, 1.5-Bis-phenylthio-anthrachinon $C_{26}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_5$ *(S. 457)*. Rotbraune Blätter (aus Xylol). F: 250° (GATTERMANN, *A.* 393, 184).

1.5-Bis-p-tolylmercapto-anthrachinon, 1.5-Bis-p-tolylthio-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 457)*. Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (GATTERMANN, *A.* 393, 184)[1]. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 20—25° eine Sulfonsäure, die Wolle aus saurem Bad orangegelb anfärbt (BASF, D. R. P. 251709; *C.* 1912 II, 1506; *Frdl.* 11, 601).

1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon $C_{42}H_{20}O_6S_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz oder Kaliumsalz des 2-Mercapto-anthrachinons und $^1/_2$ Mol 1.5-Dichlor-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol oder Naphthalin, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kupferpulver oder Kupferchlorür (BAYER & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). — Orangegelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 175° einen olivgrünen und einen olivbraunen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 252530; *C.* 1912 II, 1793; *Frdl.* 11, 609). — Färbt Baumwolle aus der Küpe goldgelb (B. & Co., D. R. P. 274357).

1.5-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)-mercapto]-anthrachinon $C_{42}H_{20}O_8S_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_2(OH){<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz oder Kaliumsalz des 1.5-Dimercapto-anthrachinons und 2 Mol 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kupferpulver oder Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol oder Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe braunrot. — Bildet dunkelblaue Alkalisalze.

1.5-Dirhodan-anthrachinon $C_{16}H_6O_2N_2S_2 = NC\cdot S\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) mit Kaliumrhodanid und Kochen des entstandenen Diazorhodanids mit Wasser (GATTERMANN, *A.* 393, 167). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. — Liefert mit wäßr. Ammoniak bei 170—180° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4631) (G., *A.* 393, 197).

5. ***1.6-Dioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot OH$ *(S. 457)*. *B.* Aus 1.6-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser (ECKERT, *M.* 35, 299). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 269° (E.). — Über das Beizfärbevermögen vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* 32, 337.

6. ***1.7-Dioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot OH$ *(S. 457)*. *B.* {...beim Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure mit wasserhaltiger Schwefelsäure.... *B.* 9, 946)}; zur Trennung von 2.6-Dioxy-anthrachinon krystallisiert man aus Pyridin um (PFEIFFER, *A.* 398, 191). — F: 291° (PF., *A.* 398, 193). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot (PF.). — Über das Beizfärbevermögen vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* 32, 337.

2.4.6.8-Tetranitro-1.7-dioxy-anthrachinon $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1.7-Dioxy-anthrachinon mit Salpetersäure (D: 1,4) (WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* 46, 597). — Krystalle. — Gibt beim Abdampfen mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure.

[1]) Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

7. ***1.8-Dioxy-anthrachinon, Chrysazin*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot OH$ *(S. 458)*. *B.* aus Rhein: OESTERLE, *C.* 1912 I, 142. — Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: $6,6\times10^{-6}$ Mol/l (HÜTTIG, *Ph. Ch.* 87, 162). Elektrolytische Dissoziationskonstante (aus der Löslichkeit in Ammoniak berechnet): HÜ. Bildet auch mit überschüssiger Kalilauge nur ein Monokaliumsalz (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 337). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 296091; *C.* 1917 I, 351; *Frdl.* 13, 391) oder mit Zinn und Salzsäure in Eisessig (HIROSÉ, *B.* 45, 2480) 1.8 (oder 4.5)-Dioxy-anthron-(9). Bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man 10-Oxy-1.8 (oder 4.5)-diacetoxy-anthron-(9) bezw. 9.10-Dioxy-1.8-diacetoxy-anthracen (S. 706) (HI.). Liefert mit Brom in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 2.4.5.7(?)-Tetrabrom-1.8-dioxy-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 293694; *C.* 1916 II, 533; *Frdl.* 12, 425). — 1.8-Dioxy-anthrachinon wird unter der Bezeichnung Istizin als Abführmittel verwendet (vgl. *C.* 1913 I, 1999; EBSTEIN, *C.* 1913 II, 1326; BENNECKE, *C.* 1914 I, 1106; v. CANCRIN, *C.* 1914 I, 1212; KLARE, *C.* 1914 I, 1848; CLEMM, *C.* 1919 II, 456). — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 199. — $KC_{14}H_7O_4 + 1^1/_2H_2O$. Orangerote Nadeln (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 337). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser teilweise in gelbe Blättchen über.

1-Oxy-8-methoxy-anthrachinon, Chrysazinmonomethyläther $C_{15}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthrachinon und 1 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 340). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 198°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

1.8-Dimethoxy-anthrachinon, Chrysazindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 459)*. *B.* Durch Kochen von 1.8-Dichlor-anthrachinon mit Natriummethylat-Lösung und Oxydation der entstehenden Leukoverbindung mit Luft oder Natriumhypochlorit (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* 1911 I, 180; *Frdl.* 10, 592). Aus 1.8-Dioxy-anthrachinon und überschüssigem Dimethylsulfat in alkal. Lösung (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 341). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 221° (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] 84, 382; OE., H.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther (OE., H.). Bildet ein sehr unbeständiges Hydrobromid (F., G.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in Eisessig 1.8 (oder 4.5)-Dioxy-anthron-(9) (B. & Co., D. R. P. 305886; *C.* 1918 II, 238; *Frdl.* 13, 393). — $C_{16}H_{12}O_4 + HBr + ZnBr_2$ (F., G.).

1-Methoxy-8-acetoxy-anthrachinon, Chrysazin-methyläther-acetat $C_{17}H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-8-methoxy-anthrachinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 340). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

[8-Oxy-anthrachinonyl-(1)-oxy]-essigsäure, Chrysazin-O-essigsäure $C_{16}H_{10}O_6 = HO\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von [8-Acetoxy-anthrachinonyl-(1)-oxy]-essigsäureäthylester mit kalter 3%iger Natronlauge (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 339). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 236°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

[8-Oxy-anthrachinonyl-(1)-oxy]-essigsäureäthylester $C_{18}H_{14}O_6 = HO\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthrachinon und Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Ätzkali (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 338). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

[8-Acetoxy-anthrachinonyl-(1)-oxy]-essigsäureäthylester $C_{20}H_{16}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [8-Oxy-anthrachinonyl-(1)-oxy]-essigsäureäthylester und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 339). — Gelbe Nadeln. F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther.

2.4.5.7(?)-Tetrabrom-1.8-dioxy-anthrachinon, 2.4.5.7(?)-Tetrabrom-chrysazin $C_{14}H_4O_4Br_4 = HO\cdot C_6HBr_2<\substack{CO\\CO}>C_6HBr_2\cdot OH$. Ist vermutlich identisch mit dem im *Hptw.* *(S. 460)* beschriebenen 2.7.x.x-Tetrabrom-1.8-dioxy-anthrachinon. — *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthrachinon und Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Eisessig (Höchster

Farbw., D. R. P. 293694; *C.* 1916 II, 533; *Frdl.* 12, 425). — Orangefarbene Nadeln. F: 312°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge mit rotgelber Farbe. Unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure; beim Erwärmen geht eine geringe Menge mit violetter Farbe in Lösung.

2.4.5.7 - Tetranitro - 1.8 - dioxy - anthrachinon, 2.4.5.7 - Tetranitro - chrysazin, Chrysamminsäure $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2 <^{CO}_{CO}> C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$ *(S. 461).* Zur Konstitution vgl. Léger, *C. r.* 153, 115; *Bl.* [4] 9, 908; *A. ch.* [9] 6, 365. — *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 1.3.6.8-Tetranitro-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon (Tetranitro-aloeemodin, S. 745) mit Salpetersäure (D: 1,32) (L., *C. r.* 151, 1129; *Bl.* [4] 9, 92; *A. ch.* [9] 6, 363, 370). Beim Kochen von Tetranitrorhein (Syst. No. 1460) mit Salpetersäure (L., *A. ch.* [9] 6, 372). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,32—1,5) 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure (L., *C. r.* 153, 115; *Bl.* [4] 9, 909; *A. ch.* [9] 6, 372).

1.8-Bis-methylmercapto-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.8-Dirhodan-anthrachinon mit alkoh. Kalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methyljodid (Gattermann, *A.* 393, 175). — Braunrote Nadeln (aus verd. Aceton). F: 221°.

1.8-Bis-äthylmercapto-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* analog 1.8-Bis-methylmercapto-anthrachinon. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (G., *A.* 393, 175).

1.8-Bis-benzylmercapto-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* analog 1.8-Bis-methylmercapto-anthrachinon. — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 240° (G., *A.* 393, 176).

1.8 - Bis - [anthrachinonyl - (2) - mercapto] - anthrachinon $C_{42}H_{20}O_6S_2 = C_6H_4 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz oder Kaliumsalz des 2-Mercapto-anthrachinons und ¹/₂ Mol 1.8-Dichlor-anthrachinon in siedendem Naphthalin oder Nitrobenzol, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kupfer oder Kupferchlorür (Bayer & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). — Orangefarbige Nadeln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist graublau. — Färbt Baumwolle aus der Küpe orangegelb.

1.8-Dirhodan-anthrachinon $C_{16}H_6O_2N_2S_2 = NC \cdot S \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Diazotiertes 1.8-Diamino-anthrachinon wird mit Kaliumrhodanid umgesetzt und das entstandene Rhodanid der Diazoverbindung durch siedendes Wasser zersetzt (Gattermann, *A.* 393, 175). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°.

8. ***2.3 - Dioxy - anthrachinon, Hystazarin*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 <^{CO}_{CO}> C_6H_2(OH)_2$ *(S. 462).* *B.* Entsteht frei von Alizarin aus Phthalsäureanhydrid und Brenzcatechin in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 210—230° (Bayer & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Löst sich in verd. Natronlauge mit grünblauer, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

2.3 - Dimethoxy - anthrachinon, Hystazarindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4 <^{CO}_{CO}> C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 462).* — $C_{16}H_{12}O_4 + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Benzol (Pfeiffer, *A.* 398, 189). Braunorangefarbige Blättchen. Wird bei ca. 200° grünlichgelb, schmilzt bei 242°. Wird an der Luft rasch gelb. Wird durch Wasser und durch Pyridin zersetzt.

9. ***2.6-Dioxy-anthrachinon, Anthraflavinsäure, Anthraflavin*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C_6H_3 \cdot OH$ *(S. 463).* *Darst.* Bei der Darstellung aus m-Oxy-benzoesäure trennt man vom 1.7-Dioxy-anthrachinon durch Umkrystallisieren aus Pyridin (Pfeiffer, *A.* 398, 191). — Absorptionsspektrum in alkal. Lösung und in konz. Schwefelsäure: R. Meyer, O. Fischer, *B.* 46, 86, 91. Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: $1,3 \times 10^{-6}$ Mol/l (Hüttig, *Ph. Ch.* 87, 162). Elektrolytische Dissoziationskonstante (aus der Löslichkeit in Wasser und in Ammoniak berechnet): H. — Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) 1.3.5.7-Tetranitro-2.6-dioxy-anthrachinon und 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure (Wolffenstein, Paar, *B.* 46, 596). Sulfurierung von 2.6-Dioxy-anthrachinon und Über-

führung der Sulfurierungsprodukte in saure Wollfarbstoffe: WEDEKIND & Co., D. R. P. 235776, 244372, 245014, 245232, 245233, 247245; *C.* 1911 II, 244; 1912 I, 962, 1164, 1269; II, 168; *Frdl.* 10, 610—618. Liefert in konz. Schwefelsäure bei 170° mit 2 Mol 1-Mercapto-anthrachinon einen rotbraunen, mit 2 Mol 2-Mercapto-anthrachinon einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 235094; *C.* 1911 II, 116; *Frdl.* 10, 744). Gibt beim Kochen mit überschüssiger Benzoesäure 2.6-Dibenzoyloxy-anthrachinon (W. & Co., D. R. P. 297261; *C.* 1917 I, 834; *Frdl.* 13, 393).

S. 464, Z. 32 v. o. statt „Dinitro-anthrarufinsäure-" lies „Dinitro-anthraflavinsäure-".

x.x-Dichlor-2.6-dioxy-anthrachinon (x.x-Dichlor-anthraflavinsäure) aus dem D. R. P. 152175 $C_{14}H_6O_4Cl_2 = C_{14}H_4O_2Cl_2(OH)_2$ *(S. 465)*. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumthiosulfat auf 330° einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff (WEDEKIND & Co., D. R. P. 298183; *C.* 1917 II, 147; *Frdl.* 13, 438). Durch Sulfurieren, Nitrieren und Behandeln mit aromatischen Aminen (W. & Co., D. R. P. 245232, 245233; *C.* 1912 I, 1269; *Frdl.* 10, 611, 612) oder mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Schwefel und Natriumsulfid (W. & Co., D. R. P. 237946; *C.* 1911 II, 921; *Frdl.* 10, 610) entstehen braune oder braun- bis blauschwarze Säurefarbstoffe.

1.3.5.7-Tetranitro-2.6-dioxy-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetranitro-anthraflavinsäure $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{CO}_{CO}>C_6H(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 465)*. *B.* Neben 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure bei kurzem Kochen von 2.6-Dioxy-anthrachinon mit Salpetersäure (D: 1,4) (WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* 46, 596). — Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure.

10. ***2.7-Dioxy-anthrachinon, Isoanthraflavinsäure, Isoanthraflavin*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_3\cdot OH$ *(S. 466)*. Absorptionspektrum in alkal. Lösung und in konz. Schwefelsäure: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* 46, 86, 91. — Besitzt nur sehr geringes Beizfärbevermögen (v. GEORGIEVICS, *M.* 32, 337).

2.7-Dimercapto-anthrachinon $C_{14}H_8O_2S_2 = HS\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_3\cdot SH$. *B.* Durch Kochen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid mit Natriumsulfid und Schwefel in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 281102; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 440). — Goldgelbe Flocken. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe.

2.7-Bis-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon $C_{42}H_{20}O_6S_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz oder Kaliumsalz des 2-Mercapto-anthrachinons und 1/2 Mol 2.7-Dichlor-anthrachinon in siedendem Naphthalin oder Nitrobenzol, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kupfer oder Kupferchlorür (BAYER & Co., D. R. P. 274357; *C.* 1914 I, 2126; *Frdl.* 12, 441). — Gelbes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. — Färbt Baumwolle aus der Küpe goldgelb.

11. ***2.7-Dioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_4$ = HO·C₆H₃(CO·CO)C₆H₃·OH [Strukturformel: zwei Benzolringe, durch CO·CO verbunden, mit HO· und ·OH].

2.7-Dimethoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{12}O_4 = (O:)_2C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4′-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2′) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisessig (F. MAYER, *B.* 47, 411). — Dunkelrotes Pulver (aus Chloroform + Ligroin). F: 214—215°.

x-Nitro-2.7-dioxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_6N = (O:)_2C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von x-Nitro-2.7-diacetoxy-phenanthrenchinon mit Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* 109, 621). — Braunes Pulver. Ist bei 290° noch nicht geschmolzen. — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure x-Amino-2.7-dioxy-phenanthrenchinon.

x-Nitro-2.7-diacetoxy-phenanthrenchinon $C_{18}H_{11}O_8N = (O:)_2C_{14}H_5(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 2.7-Diacetoxy-phenanthrenchinon mit Salpetersäure (D: 1,39) auf 50—60° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* 109, 621). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig + Aceton). Ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

12. ***x.x-Dioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_4 = (O:)_2C_{14}H_6(OH)_2$.

3-Chlor-x.x-dioxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4Cl = (O:)_2C_{14}H_5Cl(OH)_2$. *B.* Man diazotiert 3-Chlor-x.x-diamino-phenanthrenchinon mit Natriumnitrit in konz. Salzsäure und erhitzt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 438). — Dunkelrotes

Pulver. Löslich in Natronlauge mit braunschwarzer Farbe. — Die alkal. Lösung zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

3-Chlor-x.x-diacetoxy-phenanthrenchinon $C_{18}H_{11}O_6Cl = (O:)_2C_{14}H_5Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-x.x-dioxy-phenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 438). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 245°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_4$.

1. ***3.4-Dioxy-1-methyl-anthrachinon, 4-Methyl-alizarin*** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$.

2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)(CH_3)(OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* 47, 461), 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon (F., SCHWECKENDIEK, *B.* 47, 1576) oder 2-Nitro-4-oxy-1-methyl-anthrachinon (F., R., *B.* 47, 465). — Rote Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 217—218° (F., R.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Methanol, schwer in Eisessig (F., R.). Löst sich in verd. Alkalien mit blauvioletter, in Gegenwart von Alkohol mit blauer Farbe; die Lösung wird langsam rot und verblaßt dann; unlöslich in kalter, mit blauer Farbe löslich in heißer Sodalösung (F., R.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure Phthalsäure (F., R.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_4$ (s. u.); beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Kalilauge erhält man 2-Amino-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon (F., R.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung (F., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und fluoresciert auf Zusatz von Borsäure gelb (F., R.). — Natriumsalz. Dunkelblauschwarz (F., R.). — Kaliumsalz. Dunkelblauviolette Nadeln (F., R.). — Bariumsalz. Hellblau, schwer löslich (F., R.).

Verbindung $C_{15}H_{14}O_4$ („Tetrahydro-dioxymethylanthrachinon"?). *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* 47, 463). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 120°. Löslich in Benzol und Petroläther mit blauer Fluorescenz. Die Lösung in verd. Natronlauge ist zunächst gelb, dann rot, in der Wärme rotviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, wird beim Erwärmen langsam orangefarben und dann violett.

2-Nitro-3.4-diacetoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{19}H_{13}O_8N = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid und wenig rauchender Schwefelsäure (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* 47, 463). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 188°. — Wird durch Alkalien leicht verseift.

2. ***4.5 (oder 4.8)-Dioxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$.

8 (oder 5)-Chlor-4-oxy-5 (oder 8)-phenoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_4Cl = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 5.8-Dichlor-4-oxy-1-methyl-anthrachinon mit Natriumhydroxyd, Kupferpulver und Phenol auf 180° (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* 97, 690). — Rotbraunes Pulver (aus Methanol). F: 268°. Leicht löslich in warmem Benzol und Eisessig. — Löslich in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe.

3. ***1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 2-Methyl-chinizarin*** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$ *(S. 469)*. *B.* Beim Eintragen von 1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon in eine Mischung von Borsäure und konz. Schwefelsäure bei 150—160° (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* 52, 2110). — Carminrote Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (korr.) (U., SCH.). Löslich in Benzol, Toluol und heißem Ligroin mit gelbroter, in heißem Eisessig mit roter Farbe, löslich in Alkohol und Äther mit Orangefarbe und grüner Fluorescenz (U., SCH.). Die Lösung in Natronlauge ist blauviolett (U., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumnitrit, Borsäure und 96%iger Schwefelsäure auf 150° 1.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 273341; *C.* 1914 I, 1719; *Frdl.* 12, 436). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (U., SCH.).

1-Oxy-4-p-tolylmercapto-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_3S = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-oxy-2-methyl-anthrachinon und Thio-p-kresol mit alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 251115; *C.* 1912 II, 1246; *Frdl.* 11, 600). — Violettes Krystallpulver. Mit roter Farbe löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 40—50° einen roten Farbstoff (BASF, D. R. P. 251709; *C.* 1912 II, 1506; *Frdl.* 11, 601). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau (BASF, D. R. P. 251115).

4. ***4.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 3-Methyl-chrysazin, Chrysophanol, Chrysophansäure*** $C_{15}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ *(S. 470)*. *V.* Im Altai-Rhabarber (TSCHIRCH, RUSZKOWSKI, *Ar.* 251, 128). Chrysophanol findet sich in der Wurzel

von Rumex crispus (BEAL, OKEY, *Am. Soc.* **41**, 693), in der Wurzel von Rumex sanguineus (KEEGAN, *Chem. N.* **114**, 74) und in den oberirdischen Teilen von Rumex ecklonianus (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **97**, 6). Chrysophanol kommt ferner in Cluytia similis (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **101**, 2222) und in der Rinde von Rhamnus cathartica vor (TSCH., BROMBERGER, *Ar.* **249**, 222). — *B.* Bei der Oxydation von Chrysophansäure-anthron (S. 650) mit Chromsäure in konz. Essigsäure (HESSE, *A.* **388**, 73; O. FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 211). Durch Oxydation von Chrysarobin (Syst. No. 4865) mit Chromsäure in konz. Essigsäure (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 370). — F: 194—196° (OESTERLE, *Ar.* **249**, 449; HESSE, *A.* **388**, 73; FI., FA., GR., *J. pr.* [2] **83**, 211), 196° (EDER, *Ar.* **253**, 15; TSCHIRCH, BROMBERGER, *Ar.* **249**, 222). 1 Tl. Chrysophanol löst sich in ca. 5000 Tln. Petroläther (E., *Ar.* **253**, 12). Absorptionsspektrum der Lösungen in konz. Schwefelsäure und Ammoniak: TSCHIRCH, MONIKOWSKI, *Ar.* **250**, 102. — Chrysophanol liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 250—260° 5-Oxy-isophthalsäure, eine sehr geringe Menge 4-Oxy-isophthalsäure, Oxalsäure und andere Produkte (LÉGER, *C. r.* **154**, 283; *J. Pharm. Chim.* [7] **5**, 286). {Beim Erhitzen von Chrysophanol mit konz. Ammoniak..... *B.* **39**, 1203 Anm.)}; nach O. FISCHER, GROSS, (*J. pr.* [2] **84**, 375) ist die dabei entstehende Verbindung $C_{15}H_{11}O_3N$ nicht Oxy-amino-methyl-anthrachinon, sondern ein Monoimid des Chrysophanols. Die trockene Dikaliumverbindung liefert beim Erhitzen mit Chloressigsäureäthylester eine in kalter Kalilauge unlösliche Verbindung (gelbe Nadeln; schmilzt zwischen 167 und 182,5°) (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 495). — Chrysophanol wirkt schwach purgierend (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 966). — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Zusatz von wasserfreier Borsäure violett (FI., GR., *J. pr.* [2] **84**, 371). In folgenden Reaktionen unterscheidet sich Chrysophanol von natürlichem Chrysarobin: In 1 cm^3 konz. Schwefelsäure aufgelöst gibt 1 mg Chrysophanol eine johannisbeerrote, 1 mg Chrysarobin eine orangegelbe Färbung; Chrysophanol löst sich in alkoh. Suspension beim Zufügen sehr verd. Natronlauge sofort mit roter Farbe auf, Chrysarobin nur langsam (LÉGER, *C.* **1912** II, 447). — Dinatriumsalz. Violette Nadeln (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **97**, 6).

Chrysophanolmonomethyläther, Chrysophansäuremonomethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = (O:)_2C_{15}H_6(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 473)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Chrysophanol-dimethyläther mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit Aluminiumchlorid auf 115° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 493). — F: 203—204°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140° eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 374; OESTERLE, *J. pr.* [2] **85**, 230. — *B.* Beim Erhitzen von Chrysophanol-monomethyläther mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 497). — Braunrote Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus heißem Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 120°; F: 237° bis 239°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Essigester mit weinroter Farbe, leicht löslich in heißem Eisessig. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich mit rötlicher Farbe in heißem Ammoniak. Unlöslich in kalter verd. Kalilauge; verändert sich beim Erhitzen mit verd. Kalilauge. — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure und nachfolgendem Kochen Chrysophansäuremonomethyläther zurück. — Die Lösung in Salzsäure ist citronengelb. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Zufügen von Wasser grünlichgelb.

Chrysophanoldimethyläther, Chrysophansäuredimethyläther $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 473)*. *B.* Beim Erhitzen des trocknen Dinatriumsalzes von Chrysophanol mit Methyljodid auf 100° im geschlossenen Rohr (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **97**, 6). — Gelbe Krystalle (aus Benzol und Ligroin), gelbe Prismen (aus Essigester). F: 190° (T., CL.), 191° (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 371). Unlöslich in kalter Kalilauge; wird beim Erhitzen mit Kalilauge verseift (T., CL.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit Aluminiumchlorid auf 115° eine geringe Menge Chrysophanolmonomethyläther (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 494). Chrysophanol-dimethyläther gibt beim Auflösen in warmer 60%iger Überchlorsäure ein in roten Nadeln krystallisierendes Salz (FI., GR., *J. pr.* [2] **84**, 381 Anm.). — $C_{17}H_{14}O_4 + HBr + ZnBr_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Mischung von Chrysophanoldimethyläther und Zinkbromid in Benzol + Essigester (FI., GR.). Zinnoberrote Flocken. F: 127—129°.

Chrysophanoldiacetat, Chrysophansäurediacetat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 473)*. *B.* Bei der Oxydation von Triacetylchrysophanhydranthron (Ergw. Bd. VI, S. 563) mit Chromsäure in warmem Eisessig (HESSE, *A.* **388**, 75, 78). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 208° (H.; EDER, *Ar.* **254**, 18; O. FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 211). Sehr wenig löslich in kaltem Essigester (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 482). — Liefert beim Erhitzen mit Chromsäure in Eisessig + Essigsäureanhydrid Diacetylrhein (Syst. No. 1460) (FI., FA., GR.; H.).

Tetranitrochrysophanol, Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6O_{12}N_4 = (O:)_2C_{15}H_2(NO_2)_4(OH)_2$ *(S. 473)*. *B.* Aus Chrysophanol und Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (LÉGER, *C. r.* **154**, 281; *J. Pharm. Chim.* [7] **5**, 283). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,5) 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***4.5-Dioxy-1-oxo-2-[4-oxy-benzal]-hydrinden, 4.5-Dioxy-2-[4-oxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.5-Dimethoxy-2-[4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1), 4.5-Dimethoxy-2-anisal-hydrindon-(1) $C_{19}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1) und Anisaldehyd in Methanol in Gegenwart von wenig konz. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2388). — Gelbliche Nadeln. F: 154°. — Gibt mit konz. Salzsäure eine ziegelrote Färbung.

2. ***1.3-Dioxo-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrinden, 2-[2.4-Dioxy-benzyl]-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Brom-2-[α-brom-2.4-diacetoxy-benzyl]-indandion-(1.3) $C_{20}H_{14}O_6Br_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[2.4-Diacetoxy-benzal]-indandion-(1.3) und Brom in Eisessig (SASTRY, GHOSH, *Soc.* 107, 1446). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 320° noch nicht geschmolzen.

3. ***5.6 (oder 7.8)-Dioxy-1.2-dimethyl-anthrachinon, 5.6 (oder 7.8)-Dimethyl-alizarin*** $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Neben 6.7-Dimethyl-alizarin bei kurzem Erhitzen von 3.4(oder 5.6)-Dioxy-2-[3.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure und wenig wasserfreier Borsäure auf 130° (BRADBURY, WEIZMANN, *Soc.* 105, 2750). — Orangegelbe Nadeln. F: 198°. Leicht löslich in Eisessig. Leicht löslich in Natronlauge zu einer purpurroten Lösung, die gebeizte Baumwolle anfärbt.

4. ***5.6-Dioxy-2.3-dimethyl-anthrachinon, 6.7-Dimethyl-alizarin*** $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Neben 5.6 (oder 7.8)-Dimethyl-alizarin bei kurzem Erhitzen von 3.4(oder 5.6)-Dioxy-2-[3.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure und wenig wasserfreier Borsäure auf 130° (BRADBURY, WEIZMANN, *Soc.* 105, 2750). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 276°. Schwer löslich in Eisessig. Leicht löslich in Natronlauge zu einer purpurroten Lösung, die gebeizte Baumwolle anfärbt. — Liefert beim Behandeln mit Permanganat in alkalischer Lösung Pyromellitsäure.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.δ-bis-[4-oxy-phenyl]-β-butin*** $C_{16}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C:C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.δ-Dioxo-α.δ-bis-[4-methoxy-phenyl]-β-butin, Dianisoylacetylen $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C:C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches der beiden stereoisomeren α.δ-Dioxy-α.δ-bis-[4-methoxy-phenyl]-β-butine mit Chromsäure in Eisessig (DUPONT, *C. r.* 158, 1351; *Bl.* [4] 15, 607). — Feine Nadeln. F: 138°. Fast unlöslich in Alkohol, Eisessig und Äther, leichter löslich in Benzol, leicht in Chloroform. — Die eosinrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen nacheinander blau, weinrot und violettbraun.

2. ***1.3-Dioxo-2-[2.3-dioxy-benzal]-hydrinden, 2-[2.3-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-[2.3-Dimethoxy-benzal]-indandion-(1.3) $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1.3-Dioxo-hydrinden mit 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2384). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

3. ***1.3-Dioxo-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrinden, 2-[2.4-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1.3-Dioxo-hydrinden mit Resorcylaldehyd in alkoh. Kalilauge (SASTRY, GHOSH, *Soc.* 107,

1446). Beim Kochen der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2537) mit alkoh. Natronlauge (S., G.). — Braune Prismen mit 1 Mol H_2O (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sonst fast unlöslich. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Liefert in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff die Verbindung der nebenstehenden Formel zurück. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Cl
C=O
·OH
CO C=CH

2 - [2.4 - Diacetoxy - benzal] - indandion - (1.3) $C_{20}H_{14}O_6$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-[2.4-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SASTRY, GHOSH, *Soc.* 107, 1446, 1448). — Braune Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Eisessig). F: 235° (Zers.).

4. ***1.3-Dioxo-2-[2.5-dioxy-benzal]-hydrinden, 2-[2.5-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2 - [2.5 - Dimethoxy - benzal] - indandion - (1.3) $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 479)*. Photoelektrisches Verhalten: PAULI, *Ann. Phys.* [4] 40, 688.

2. **3-Oxy-2-[2.4-dioxy-benzoyl]-naphthalin, [2.4-Dioxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-keton** $C_{17}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Resorcin und Zinkchlorid auf 130—140° (DUTTA, WATSON, *Soc.* 101, 1243). — Braune Tafeln mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: 204—206°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin das Acetat des 6-Oxy-2.3-benzo-xanthons. — Färberische Eigenschaften: D., W.

3. **$\gamma.\varepsilon$-Dioxo-$\alpha.\eta$-bis-[4-oxy-phenyl]-$\alpha.\zeta$-heptadien, $\alpha.\varepsilon$-Bis-[4-oxy-benzal]-acetylaceton, Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-methan** $C_{19}H_{16}O_4 = [HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Beim Schütteln der ätherischen Lösung von Bis-[(4-carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan mit 1%iger Natronlauge (LAMPE, GODLEWSKA, *B.* 51, 1358). — Schwach orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 218—220° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Die dunkelrote alkoh. Lösung fluoresciert grün. — Färberische Eigenschaften: L., G. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot und fluoresciert schwach gelb. Borsäure färbt ein mit der alkoh. Lösung imprägniertes Papier schwach orange; diese Färbung geht bei der Einw. von Alkalien in Schwarz über und wird durch Mineralsäuren wiederhergestellt.

Bis - [(4 - carbomethoxy - oxy) - cinnamoyl] - methan $C_{23}H_{20}O_8 = [CH_3\cdot O\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Durch Kondensation von [4-Carbomethoxy-oxy]-cinnamoylaceton mit [4-Carbomethoxy-oxy]-zimtsäurechlorid in Anisol mit Hilfe von Natrium und Kochen des Reaktionsproduktes mit Essigsäure (LAMPE, *B.* 51, 1351; L., GODLEWSKA, *B.* 51, 1358). — Kanariengelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 162—166°. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit 1%iger Natronlauge entsteht Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-methan. Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid erhält man 3.5-Bis-[(4-carbomethoxy-oxy)-styryl]-isoxazol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und fluoresciert gelb. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

l) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_4$.

2.4'.4''(oder 2'.4'.4'')-Trioxy-fuchson $C_{19}H_{14}O_4 = O:C_6H_3(OH):C(C_6H_4\cdot OH)_2$ oder $O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'.4'' - Dioxy - 2 (oder 2') - mercapto - fuchson, o - Mercapto - aurin $C_{19}H_{14}O_3S$ = $O:C_6H_3(SH):C(C_6H_4\cdot OH)_2$ oder $HO\cdot C_6H_3(SH)\cdot C(C_6H_4\cdot OH):C_6H_4:O$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxo-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-2.3-dihydro-thionaphthen (Syst. No. 2539) mit Kaliumferricyanid in verd. Kalilauge oder in Barytwasser (v. DANAILA, CANDEA, *C.* 1916 II, 489). — Orangefarbenes Pulver. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4.4'.4''-Trioxy-2-mercapto-triphenylmethan.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. 4.4'-Dioxy-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon], Dioxy-naphthanthrachinon $C_{18}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2.7-Dioxy-naphthalin und Aluminiumchlorid auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390)[1]. — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

2. 3.4-Dioxy-1.2-dibenzoyl-benzol, 3.4-Dibenzoyl-brenzcatechin $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-1.2-dibenzoyl-benzol, 3.4-Dibenzoyl-veratrol $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1.2-Dimethoxy-9.10-diphenyl-anthracen mit CrO_3 in Eisessig (SIMONIS, REMMERT, *B.* 48, 210). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 106°. Löslich in Benzol, Aceton, Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauschwarze Färbung.

n) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$.

α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-β-amylen bezw. **α-Oxy-ε-oxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien** bezw. **2-Oxy-4-phenyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-α-pyran** $C_{23}H_{18}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH):CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot C\begin{cases}CH\cdot C(C_6H_4\cdot OH)(OH)\\ CH{=\!=}C(C_6H_4\cdot OH)\end{cases}O$. Zur Konstitution vgl. DILTHEY, *J. pr.* [2] 101, 178. — *B.* Durch Zufügen von wenig Wasser zu der Lösung der Verbindung $C_{23}H_{16}O_3$ (s. u.) in Alkohol + Pyridin (D., *B.* 52, 1206). — Fast farblose Nadeln. Spaltet beim Erhitzen auf 130—140°, ohne zu schmelzen, Wasser ab unter Bildung der Verbindung $C_{23}H_{16}O_3$ (s. u.). Löst sich in alkoh. Alkali mit gelbroter, in Alkalicarbonaten mit grünlichgelber Farbe. — Beim Behandeln mit Mineralsäuren entstehen die rotgelben Salze des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-pyroxoniumhydroxyds (Syst. No. 2428), während sehr verd. Essigsäure in der Kälte nicht einwirkt.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_3$ [$O:C_6H_4:C:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$?]. *B.* Man behandelt das Sulfat oder das Perchlorat des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-pyroxoniumhydroxyds (Syst. No. 2428) in alkoh. Lösung mit 10%iger Soda- oder Natriumbicarbonat-Lösung (DILTHEY, *B.* 52, 1205). Beim Erhitzen von α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-β-amylen auf 130—140° (D.). — Blaue kupferglänzende Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Zersetzt sich gegen 340°. Die Lösungen in Alkohol und Pyridin sind blau. Beim Zufügen von wenig Wasser zu der Lösung in Pyridin + Alkohol erhält man α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-β-amylen. Mit Säuren, selbst sehr verd. Essigsäure, bilden sich die gelbroten Pyroxoniumsalze zurück.

Dimethyläther $C_{25}H_{22}O_4 = C_{23}H_{16}O_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt das Eisenchlorid-Doppelsalz des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2428) mit verd. Sodalösung (DILTHEY, *J. pr.* [2] 95, 119). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol + Pyridin). F: 106° (korr.). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° 4-Phenyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-pyroxonium-chlorid (D., *B.* 52, 1205). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot und löst sich darin mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz (D., *J. pr.* [2] 95, 120).

Diacetat $C_{27}H_{22}O_6 = C_{23}H_{16}O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 4-Oxy-ω-benzal-acetophenon mit 4-Oxy-acetophenon und Zinkchlorid in Acetanhydrid und behandelt das entstandene Zinkchlorid-Doppelsalz des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-acetoxy-phenyl]-pyroxoniumchlorids (Syst. No. 2428) mit 10%iger Natriumacetat-Lösung (DILTHEY, *B.* 52, 1203). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Die Lösung in warmem Eisessig fluoresciert gelbgrün (Bildung von Pyroxoniumsalz). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen der Lösung in Eisessig oder Alkohol mit Mineralsäuren erhält man die entsprechenden Salze des 4-Phenyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-pyroxoniumhydroxyds.

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von RIECHE, FRÜHWALD, *B.* 64, 1603; vgl. a. FIESER, *Am. Soc.* 53, 3546

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. 1-[4-Oxy-benzoyl]-anthrachinon, [4-Oxy-phenyl]-anthrachinonyl-(1)-keton $C_{21}H_{12}O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1-[4-Methoxy-benzoyl]-anthrachinon, 1-Anisoyl-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid, Anisol und Aluminiumchlorid (SCHAARSCHMIDT, *B.* 48, 838). — F: 269°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Aluminium grün und gibt mit Wasser einen blauen Niederschlag.

2. Bis-[4-oxy-naphthoyl-(1)], Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-diketon $C_{22}H_{14}O_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Bis-[4-methoxy-naphthoyl-(1)] (?) $C_{24}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol-methyläther und Oxalylchlorid in Ligroin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GIUA, *G.* 47 I, 55). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 230—231°. Unlöslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol und Petroläther, leicht in Benzol, Aceton, Chloroform. — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_4$.

1. 3.3'-Dioxy-4.4'-dibenzoyl-diphenyl $C_{26}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid (MUDROVČIĆ, *M.* 34, 1428). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 215,5—217,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Aceton, sehr leicht löslich in Benzol. — Wird durch heiße Kalilauge zum Teil zersetzt. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot und löst sich dann mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Gibt in Aceton oder Alkohol mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

3.3'-Dimethoxy-4.4'-dibenzoyl-diphenyl $C_{28}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 3.3'-Dioxy-4.4'-dibenzoyl-diphenyl mit Dimethylsulfat und Kalilauge (MUDROVČIĆ, *M.* 34, 1428). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° bis 158°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Benzol.

2. α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-α.β-dibenzoyl-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzoyl-äthylenglykol, Benzilbenzoin, Benzilpinakon $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)-]_2$. Diese Zusammensetzung hat das im *Hptw.* *(S. 173)* als Verbindung $C_{42}H_{32}O_6$ aufgeführte Benzilbenzoin (COHEN, *C.* 1916 II, 480; vgl. a. BENRATH, *J. pr.* [2] 87, 416). — Hellgelbe Krystalle (C.). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 112° und 142° (B.). Wird durch alkoh. Kali violett gefärbt, die Färbung verschwindet beim Schütteln an der Luft (C.). Dieselbe Färbung tritt beim Behandeln mit Natrium in Äther unter Luftausschluß auf (C.).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{26}O_4$.

1. *α.ζ-Dioxo-γ.δ-diphenyl-α.ζ-bis-[4-oxy-phenyl]-hexan* $C_{30}H_{26}O_4 = [HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)-]_2$.

Dimethyläther, β.γ-Diphenyl-α.δ-dianisoyl-butan $C_{32}H_{30}O_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon mit Zinkstaub und Eisessig (JÖRLANDER, *B.* 50, 412). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 251°. Ziemlich löslich in Nitrobenzol, schwer in Eisessig und Xylol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

2. *α.ζ-Dioxo-α.ζ-diphenyl-γ.δ-bis-[4-oxy-phenyl]-hexan* $C_{30}H_{26}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)-]_2$.

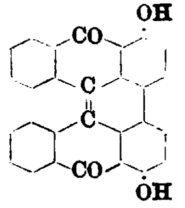
Dimethyläther, β.γ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.δ-dibenzoyl-butan $C_{32}H_{30}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anisalacetophenon mit Zinkstaub und Eisessig (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 438, 442; vgl. THIELE, RUGGLI, *A.* 393, 62). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224—225° (BA., BI.), 218—222° (TH., R.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (BA., BI.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (BA., BI.).

q) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-38}O_4$.

9.9'-Dioxy-9.9'-dihydro-dianthron $C_{28}H_{18}O_4 = \left[OC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C(OH)-\right]_2$.

9.9'-Dimethoxy-9.9'-dihydro-dianthron, „Dimethoxydianthron" $C_{30}H_{22}O_4 = \left[OC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C(O\cdot CH_3)-\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation von Anthrahydrochinon-monomethyläther in alkalischer oder benzolischer Lösung durch Luft (K. H. MEYER, *A.* 379, 69). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 239—240°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und geht dabei in Anthrachinon über.

r) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_4$.



4.4'-Dioxy-1.9.1'.9'-benzdianthron, 4.4'-Dioxy-mesobenzdianthron[1]) $C_{28}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1') mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure auf ca. 55° (SCHOLL, SEER, *B.* 44, 1100). — Rotbraune, grünglänzende Krystalle (aus Cumol, Nitrobenzol oder Anilin). Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Cumol, Nitrobenzol und Anilin. Sehr wenig löslich in Natronlauge. — Färberische Eigenschaften: SCH., S., *B.* 44, 1093, 1101. — Die Lösungen sind rot und fluorescieren schwach braun. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht violett, im durchfallenden Licht kirschrot.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_5$.

1. ***2.3.4.5-Tetraoxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.4.5-tetraoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.5-Tetraoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_5 = (HO)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[2.5-dioxy-3.4-dimethoxy-phenyl]-keton, 2.5-Dioxy-3.4-dimethoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_5 = (HO)_2(CH_3\cdot O)_2C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung bei Gegenwart von Ferrosulfat und Kochen der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit (BARGELLINI, *G.* 46 I, 253). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 119—121°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. ***2.3.4.6-Tetraoxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_5 = (HO)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.5-Tetraoxy-benzol mit Eisessig und wasserfreiem Zinkchlorid (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 6). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 204° bis 205°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 248—251° (Zers.).

Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_5 = (HO)_2(CH_3\cdot O)_2C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.5-Tetramethoxybenzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben Trimethyläther (F: 105°) und Tetramethyläther (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 14; *R. A. L.* [5] 19 II, 597; vgl. CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 1927, 3020). Aus 2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenon und Dimethylsulfat in alkoh. Natronlauge im Wasserstoffstrom (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 7; vgl. BARGELLINI, *G.* 49 II, 57). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—168° (N.), 162—163° (BA., BI.). Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe (BA., BI.). — Liefert mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad eine bei 110—112° schmelzende Acetylverbindung (BA., BI.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und färbt sich beim Zufügen von Salpetersäure rot (BA., BI.).

---

[1]) Bezifferung des Mesobenzdianthrons s. S. 460.

Trimethyläther vom Schmelzpunkt 105—107° $C_{11}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)_3C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben Di- und Tetramethyläther aus 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 16; *R. A. L.* [5] 19 II, 598). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 105—107°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Ligroin, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Wasser. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure intensiv rot.

Trimethyläther vom Schmelzpunkt 125—126° (wahrscheinlich 2-Oxy-3.4.6-trimethoxy-acetophenon) $C_{11}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)_3C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Verreiben der Dinatriumverbindung des Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 166—168° mit Dimethylsulfat, neben dem Trimethyläther vom Schmelzpunkt 164—165° (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 7). — Würfel (aus Alkohol). F: 125—126°. Löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 3.5.6-Trimethoxy-2-acetyl-benzochinon-(1.4) (?).

Trimethyläther vom Schmelzpunkt 164—165° $C_{11}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)_3C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Verreiben der Dinatriumverbindung des Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 166° bis 168° mit Dimethylsulfat, neben dem bei 125—126° schmelzenden Trimethyläther (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 8). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol.

Tetramethyläther, Methyl-[2.3.4.6-tetramethoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen Di- und Trimethyläther aus 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 17; *R. A. L.* [5] 19 II, 599; vgl. a. NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 8). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 48—50° (BA., *G.* 49 II, 56). Kp: ca. 310° (BA., BI.; BA.).

Trimethyläther-acetat $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_3(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Trimethyläthers vom Schmelzpunkt 105—107° (s. o.) mit Acetanhydrid (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 17; *R. A. L.* [5] 19 II, 598). — Nadeln (aus Wasser). F: 106°.

Methyl-[2.3.4.6-tetramethoxy-phenyl]-keton-semicarbazon, 2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{13}H_{19}O_5N_3 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 128—130° (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 18; *R. A. L.* [5] 19 II, 599). — Wird am Licht gelb.

3. ***2.4.6.1¹-Tetraoxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.ω-Tetraoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Methoxymethyl-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenyl]-keton, 2-Oxy-4.6.ω-trimethoxy-acetophenon $C_{11}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 491)*. *B.* Beim Kochen von Myricetinhexamethyläther (Syst. No. 2569) mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 99, 1724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—104°.

Äthoxymethyl-[2-oxy-4.6-diäthoxy-phenyl]-keton, 2-Oxy-4.6.ω-triäthoxy-acetophenon $C_{14}H_{20}O_5 = (HO)(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Myricetinhexaäthyläther (Syst. No. 2569) mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 99, 1725). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_5$.

1. ***2.3.4.6-Tetraoxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetraoxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_5 = (HO)_4C_6H\cdot CO.CH_2\cdot CH_3$.

Trimethyläther $C_{12}H_{16}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)_3C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol und Propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben dem Tetramethyläther (BARGELLINI, *G.* 45 I, 87). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 124—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Löslich in Alkalien. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkelviolett.

Tetramethyläther, Äthyl-[2.3.4.6-tetramethoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetramethoxy-propiophenon $C_{13}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol und Propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, *G.* 45 I, 88). Beim Behandeln des Trimethyläthers mit Dimethylsulfat (B.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55—56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen dunkelviolett.

Trimethyläther-acetat $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_3(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Trimethyläthers mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BARGELLINI, *G.* 45 I, 88). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform.

2. ***2.4.6.3²-Tetraoxy-3¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4.6-trioxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2.4.6.ω-Tetraoxy-3-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_5 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Methoxymethyl-[2 (oder 6)-oxy-4.6 (oder 2.4)-dimethoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2 (oder 6)-Oxy-4.6.ω (oder 2.4.ω)-trimethoxy-3-methyl-acetophenon $C_{12}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methylquercetinpentamethyläther (Syst. No. 2569) mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 103, 1636). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. 1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetron-(3.4.5.6) $C_7H_4O_5$ =

$CH_3 \cdot C\langle{CO — CO \atop C(OH) \cdot CO}\rangle CO$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexanpenton-(2.3.4.5.6); das 3.4.5(oder 3.5.6)-Trioxim *(S. 492)* ist demgemäß als 2.3.5 (oder 3.4.5)-Trioxim des 1-Methyl-cyclohexanpentons-(2.3.4.5.6) in Syst. No. 733 (s. S. 500) abzuhandeln.

2. 2.4.5-Trioxy-1¹.1²-dioxo-1-propyl-benzol, α.β-Dioxo-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, Methyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-diketon $C_9H_8O_5$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Oxo-β-oximino-α-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trimethoxy-α-oximino-propiophenon $C_{12}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trimethoxy-propiophenon in Isoamylalkohol mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 23; *G.* 41 II, 452). — Gelbgrüne Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und siedendem Wasser, schwerer in Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Die alkoh. Lösung gibt mit Nickelacetat eine rotbraune Färbung. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 246—248°.

α.β-Dioximino-α-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan, Methyl-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-glyoxim $C_{12}H_{16}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethoxy-α-oximino-propiophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 24; *G.* 41 II, 452). — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 206—207°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit Nickelacetat rote Krystalle, die sich aus Alkohol und siedender Essigsäure umkrystallisieren lassen. Liefert mit Palladosamminchlorid einen krystallisierten gelben, mit Pyridin und Ferrosulfat in verd. Alkohol einen roten Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_5$.

1. ***2.4.6-Trioxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, 2.4-Diacetyl-phloroglucin, 2.4-Diaceto-phloroglucin*** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 493)*. *B.* Durch Behandeln von 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* 45, 422). In geringer Menge neben 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin beim Erhitzen von Phloroglucintriacetat mit Zinkchlorid auf 130° (H., *B.* 45, 423; vgl. H., *B.* 42, 2738). {Durch Verseifen .... (NENCKI, *B.* 32, 2417}; vgl. GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* 45, 1238). — Blättchen mit 1 H_2O (aus 20%iger Essigsäure) (G., T.), Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Benzol) (H.). F: 168° (H., *B.* 45, 422), 170° (G., T.). Sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser, mit gelblicher Farbe löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, in der Wärme in Benzol und Chloroform (H.). Löslich in Sodalösung und in heißer Natriumacetat-Lösung (H.). — Beim Bromieren in Chloroform-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Tribromphloroglucin (H.). Beim Erhitzen mit Ätzkali und wenig Wasser auf 100° entsteht Phloroglucin (H., *B.* 45, 2389 Anm. 2). Beim Behandeln mit salpetriger Säure erhält man 5-Oximino-1.3-diacetyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (S. 749) (H., *B.* 45, 426).

2. ***3.4.5-Trioxy-1¹.2¹-dioxo-1.2-diäthyl-benzol, 4.5-Diacetyl-pyrogallol*** oder ***4.5.6-Trioxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, 4.6-Diacetyl-pyrogallol*** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO \cdot CH_3)_2$, ***Gallodiacetophenon*** *(S. 493)*. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogalloltriacetat mit geschmolzenem Zinkchlorid auf 145—147° (HELLER, *B.* 45, 2391). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 190—191°. — Färberisches Verhalten: H.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_5$.

1. ***Phenyl-[2.3.4.5-tetraoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.5-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_4$.

2.5-Dioxy-3.4-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung in Gegenwart von Ferrosulfat und Kochen der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit (BARGELLINI, *G.* 46 I, 254). — Ockergelbe Prismen (aus Wasser). F: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. ***Phenyl-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_4$.

Trimethyläther $C_{16}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Neben dem Tetramethyläther beim Erhitzen von 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, *G.* 45 I, 89). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87—89°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung und löst sich dann mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün und schließlich in Dunkelviolett übergeht.

Tetramethyläther, 2.3.4.6-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Benzol (BARGELLINI, *G.* 45 I, 90). Durch Behandeln des Trimethyläthers mit Dimethylsulfat (B.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aceton und Alkohol. — Konz. Schwefelsäure färbt die feste Substanz rot und gibt eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen dunkelviolett wird.

Trimethyläther-acetat $C_{18}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Trimethyläthers mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BARGELLINI, *G.* 45 I, 89). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol.

3. ***[4-Oxy-phenyl]-[2.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.5.4'-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-Oxy-4.5.4'-trimethoxy-benzophenon $C_{16}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzophenon bei der Kondensation von Oxyhydrochinontrimethyläther mit Anisoylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 188). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelblichgrüne Färbung.

2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Oxyhydrochinontrimethyläther mit Anisoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 188). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 122—124°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 173—174°.

4. ***Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzoylchlorid und Resorcindimethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (TAMBOR, *B.* 43, 1889). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

5. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.4'-Trioxy-3'-methoxy-benzophenon, 4-Vanilloyl-resorcin $C_{14}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von Vanillinsäurenitril, Resorcin, Zinkchlorid und Äther Chlorwasserstoff ein und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* 50, 465). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotbraun gefärbt.

2.4.3′.4′-Tetramethoxy-benzophenon, 4-Veratroyl-resorcin-dimethyläther $C_{17}H_{18}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (*S. 497*). *B.* Durch Kondensation von 2.4-Dimethoxy-benzoylchlorid mit Brenzcatechindimethyläther oder von Veratrumsäurechlorid mit Resorcindimethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Tambor, *B.* 43, 1889; T., Priv.-Mitt.). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol), farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106—107° (T., Priv.-Mitt.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

6. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[3.5-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.3′.5′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.3′.5′-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid mit Resorcindimethyläther in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Mauthner, *J. pr.* [2] 87, 407). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, sehr wenig in Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

7. ***Bis-[2.6-dioxy-phenyl]-keton, 2.6.2′.6′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.6.2′.6′-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.6.2′.6′-Tetramethoxy-benzhydrol mit Natriumbichromat in Essigsäure (Baeyer, *A.* 372, 130). — Tafeln (aus Benzol). F: 204°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Benzol und Äther. Liefert beim Behandeln mit Aluminiumbromid in Benzol 1.8-Dioxy-xanthon (Syst. No. 2535).

8. ***Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 3.4.3′.4′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4.3′.4′-Tetramethoxy-benzophenon, 4-Veratroyl-veratrol $C_{17}H_{18}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (*S. 497*). *B.* {Aus Veratroylchlorid und Veratrol .... *Soc.* 89, 1661}; vgl. Robinson, *Soc.* 107, 273). — F: 144,5° (Vanzetti, *R. A. L.* [5] 24 II, 468). — Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol erhält man 3.4.3′.4′-Tetramethoxy-diphenylmethan (R.). Liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (V.).

9. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[3.5-dioxy-phenyl]-keton, 3.4.3′.5′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4.3′.5′-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Veratrol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Mauthner, *J. pr.* [2] 87, 407). — Nadeln (aus Benzol). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, sehr schwer in Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_5$.

1. ***[2.4.5-Trioxy-phenyl]-[2-oxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trioxy-β-[2-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_5$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[2-acetoxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-2.4.5-trimethoxy-β-[2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 2′.4′.5′-Trimethoxy-2-acetoxy-chalkon-dibromid $C_{20}H_{20}O_6Br_2$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2′.4′.5′-Trimethoxy-2-acetoxy-chalkon und 1 Mol Brom in Chloroform (Reigrodski, Tambor, *B.* 43, 1968). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (Zers.). — Färbt sich am Licht rosa. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 2-[2.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-cumaron.

2. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6-Trioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon, Phloretin*** $C_{15}H_{14}O_5$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (*S. 498*). *B.* Beim Hydrieren von Naringenin (S. 739) in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (Franck, *C.* 1914 II, 253; vgl. dagegen Asahina, Inubuse, *B.* 61, 1516). Man leitet in eine Mischung von β-[4-Acetoxy-phenyl]-propionsäurenitril, Phloroglucin, wasserfreiem Zinkchlorid und Äther Chlorwasserstoff ein, führt das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure in das Ketimidsulfat über, erhitzt dieses mit Wasser und läßt auf das entstandene Gemisch 1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur einwirken (E. Fischer, Nouri, *B.* 50, 618; *C.* 1916 II, 1025). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Brechungsindices der Krystalle: Bolland, *M.* 31, 411. Färbt sich bei 230°; F: zwischen 264° und 271° (korr.) (Fi., N.), 253°

bis 254° (Fr.). 100 g Äther lösen bei 21° 0,81 g Phloretin (Fi., N.). Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Aceton (Fi., N.). — Einw. auf die Keimung von Samen: Sigmund, *Bio. Z.* **62**, 340. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (Fi., N.). Die gelbe Lösung in Ammoniak gibt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich bald gelb färbt und beim Erwärmen sofort schwarz wird (Fi., N.). Phloretin gibt mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in 50%iger Schwefelsäure eine rosarote Färbung (Joachimowitz, *Bio. Z.* **82**, 324).

γ-Oxo-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-4.6-dimethoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{18}H_{20}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Hydrieren von 2'-Oxy-4.4'.6'-trimethoxy-chalkon in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (Bargellini, *G.* **44** II, 424; *R. A. L.* [5] **23** II, 138). — Blättchen (aus Alkohol). F: 110—111°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

γ-Oxo-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, 2.4.6-Trimethoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{19}H_{22}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Hydrieren von 4.2'.4'.6'-Tetramethoxy-chalkon in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (Bargellini, *G.* **44** II, 425; *R. A. L.* [5] **23** II, 138). — Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig 4-Methoxy-hydrozimtsäure und Phloroglucin; mit Jodwasserstoffsäure entsteht 4-Oxy-hydrozimtsäure.

Phloretintetraacetat $C_{23}H_{22}O_9$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 499)*. F: 96° (Franck, *C.* **1914** II, 254).

3. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxo-α-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-γ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-4-methoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propiophenon $C_{18}H_{20}O_5$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Hydrieren von 2'-Oxy-3.4.4'-trimethoxy-chalkon in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (Bargellini, Finkelstein, *G.* **42** II, 426) oder in Eisessig bei 70—80° in Gegenwart von Palladiumschwarz (Crabtree, Robinson, *Soc.* **113**, 871). — Prismen (aus Methanol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84° (Cr., R.), 78—79° (B., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser (B., F.). — Gibt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure und Zinkchlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure und Eisenchlorid die Eisenchlorid-Verbindung des Isobrasileintrimethyläthers (Syst. No. 2444) (Cr., R.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb (B., F.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung (Cr., R.).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4-Dimethoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (Kauffmann, Kieser, *B.* **46**, 3797). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und Ligroin. — Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist granatrot; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

2. ***[2.5-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.5-Dioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.5'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.5'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.5-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (Kauffmann, Kieser, *B.* **46**, 3798). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112°. — Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist farblos.

3. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.3'.4'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 3.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3798). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5°. — Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist dunkelgranatrot; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

4. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2.5-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[2.5-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.5.2'.4'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4-Dimethoxy-ω-[2.5-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.5.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3797). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 90,5°. — Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist dunkel rotbraun; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

5. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[2.5-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.5-dioxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-ω-[2.5-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.5.3'.4'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-ω-[2.5-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.5.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd und 3.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3798). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 81°. — Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist purpurrot; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

6. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'-Tetraoxy-chalkon, Butein*** $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 501)*. *B.* Aus Protocatechualdehyd und 2.4-Dioxy-acetophenon in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge[1]) (GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* **44**, 3503). — Orangerote Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.). Löst sich in Natronlauge mit tief orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2.4-Dioxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'.4'-Dioxy-3.4-dimethoxy-chalkon, Butein-dimethyläther $C_{17}H_{16}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-acetophenon und Veratrumaldehyd in alkoh. Kalilauge (GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* **45**, 186). — Gelbe mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 203°. Löslich in Natronlauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangeroter Farbe.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4.4'-trimethoxy-chalkon, Butein-trimethyläther $C_{18}H_{18}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 501)*. *B.* Die Kondensation von Veratrumaldehyd mit Päonol verläuft mit geringerer Ausbeute in Alkohol mit Piperidinhydrochlorid als Kondensationsmittel (BARGELLINI, FINKELSTEIN, *G.* **42** II, 425). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

2.4-Dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon, Butein-tetramethyläther $C_{19}H_{20}O_5$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* **45**, 186; KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3797). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 89° (G., T.; K., K.). Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Methanol, sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol (K., K.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (G., T.), die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure dunkelkirschrot (K., K.). Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

2.4-Diacetoxy-ω-[3.4-diacetoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'-Tetraacetoxy-chalkon, Butein-tetraacetat $C_{23}H_{20}O_9$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 502)*. Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 129° (GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* **44**, 3504).

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] SHINODA, SATO, KAWAGOYE, *C.* **1930** I, 229.

3.4.4'-Trimethoxy-2'-[carboxymethoxy]-chalkon, 5-Methoxy-2-[3.4-dimethoxy-cinnamoyl]-phenoxyessigsäure $C_{20}H_{20}O_7 = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **43**, 2161). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175°. Löslich in verd. Natronlauge mit grünlichgelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-3-[3.4-dimethoxy-styryl]-cumaron. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

Äthylester $C_{22}H_{24}O_7 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 129—130° (ABELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **43**, 2161).

7. ***[2.5-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.5-Dioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.5'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.5'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.5-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3799). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. — Gibt mit Eisessig-Schwefelsäure keine Färbung.

8. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 3.4-Dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von Alkali (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3798). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. — Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist dunkel-kirschrot; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

9. ***[2.4.5-Trioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.5-Trioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.2'.4'.5'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4.5-Trimethoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon in alkoh. Natronlauge (REIGRODSKI, TAMBOR, *B.* **43**, 1967). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (Zers.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

2.4.5-Trimethoxy-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon, 2'.4'.5'-Trimethoxy-2-acetoxy-chalkon $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REIGRODSKI, TAMBOR, *B.* **43**, 1968). — Goldglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°.

10. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.2'.4'.6'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[2-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.4'.6'-trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon und 2-Methoxy-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BARGELLINI, PERATONER, *G.* **49** II, 67). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 106° bis 108°. — Liefert bei langem Kochen mit Alkohol und verd. Salzsäure 5.7.2'-Trimethoxy-flavanon-(4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

11. ***[2.4.5-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.5-Trioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.4'.5'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-4.5-dimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4.5-dimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.4'.5'-trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.5-dimethoxy-acetophenon und Anisaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BARGELLINI, AURELI, *R. A. L.* [5] **20** II, 123). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

2.4.5-Trimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.5-Trimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.2'.4'.5'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot$

$CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Anisaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* 40 II, 346). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rot.

12. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.4'.6'-Tetraoxy-chalkon, Naringenin*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 503).* Zur Konstitution vgl. SONN, *B.* 46, 4050[1]). Naringenin liefert nach FRANCK (*C.* 1914 II, 253) beim Hydrieren in alkoh. Lösung in Gegenwart von Palladiumschwarz Phloretin (S. 735); nach ASAHINA, INUBUSE (*B.* 61, 1516) läßt sich Naringenin unter diesen Bedingungen nicht hydrieren.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'-Dioxy-4'.6'-dimethoxy-chalkon $C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon mit p-Oxy-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1701). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 188°. — Färbt sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure dunkelrot und geht dann mit dunkelgelber Farbe in Lösung.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.4'.6'-trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 503).* Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Acetylieren des orangeroten Reaktionsproduktes 4.2'(oder 4.4')-Dimethoxy-4'.6'(oder 2'.6')-diacetoxy-chalkon (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1703).

2.4.6-Trimethoxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4-Oxy-2'.4'.6'-trimethoxy-chalkon $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon mit p-Oxy-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1702). — Goldgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 195—196°. — Färbt sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure rot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

2.4.6-Trimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.6-Trimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.2'.4'.6'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und Anisaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BARGELLINI, *G.* 44 II, 424; *R. A. L.* [5] 23 II, 138). — Hellgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 119—121°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2.4.6-Trimethoxy-ω-[4-acetoxy-benzal]-acetophenon, 2'.4'.6'-Trimethoxy-4-acetoxy-chalkon $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 4-Oxy-2'.4'.6'-trimethoxy-chalkon (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1702). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 108°.

2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-ω-[4-acetoxy-benzal]-acetophenon, 2'.4'-Dimethoxy-4.6'-diacetoxy-chalkon $C_{21}H_{20}O_7 = (CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 4.2'-Dioxy-4'.6'-dimethoxy-chalkon (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1702). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 147°.

2 (oder 4)-Methoxy-4.6 (oder 2.6)-diacetoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2 (oder 4)-Methoxy-4.6 (oder 2.6)-diacetoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.2'(oder 4.4')-Dimethoxy-4'.6'(oder 2'.6')-diacetoxy-chalkon $C_{21}H_{20}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2'-Oxy-4.4'.6'-trimethoxy-chalkon mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Eisessig auf dem Wasserbad und acetyliert das orangerote Reaktionsprodukt (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

13. ***[2.3.4.6-Tetraoxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4.6-Tetraoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.3'.4'.6'-Tetraoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_4C_6H\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

2.3.4.6-Tetramethoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.3'.4'.6'-Tetramethoxy-chalkon $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BARGELLINI, BINI, *G.* 41 II, 18; *R. A. L.* [5] 19 II, 599). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74—75°. Leicht löslich in Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

---

[1]) ASAHINA, SHINODA, INUBUSE bewiesen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] (*C.* 1928 II, 49; *B.* 61, 1514) für Naringenin die Konstitutionsformel des 5.7.4'-Trioxy-flavanons-(4).

14. *α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trioxy-dibenzoylmethan, 2.4.5-Trioxy-ω-benzoyl-acetophenon* $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.5-Trimethoxy-dibenzoylmethan, 2.4.5-Trimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{18}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon mit Benzoesäuremethylester und Natrium auf 115—120° (Reigrodski, Tambor, *B.* 43, 1965). — Ockergelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 105°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 6.7-Dioxy-flavon (Syst. No. 2536). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_5$.

1. *1.2.3-Trioxy-anthrachinon, Anthragallol* (Anthracenbraun, Alizarinbraun; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1156). $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H(OH)_3$ *(S. 505).* Über die Möglichkeit desmotroper Formen vgl. Dimroth, Schultze, *A.* 411, 340. — *B.* Man erhitzt Pyrogallol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 210—230° (Bayer & Co., D. R. P. 298345; *C.* 1917 II, 256; *Frdl.* 13, 390). — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol) (B. & Co.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: Formánek, Knop, *Fr.* 56, 293; in konz. Schwefelsäure und in alkal. Lösung: R. Meyer, O. Fischer, *B.* 46, 88, 91; Meek, Watson, *Soc.* 109, 548; Meek, *Soc.* 111, 975; in Alkohol: Meek, W. Absorptionsspektrum der Färbung auf mit Zinn, Aluminium und Chrom gebeizter Wolle: Meek, W.; vgl. a. v. Georgievics, *M.* 32, 333. — $TlC_{14}H_7O_5$ (Guggiari, *B.* 45, 2446). — $PbC_{14}H_6O_5$ (Gu.). — Über das Lanthan-, Cerium-, Neodym- und Kobalt-Salz vgl. Gu.

2. *1.2.4-Trioxy-anthrachinon, Purpurin* $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H(OH)_3$ *(S. 509).* Über die Möglichkeit desmotroper Formen vgl. Dimroth, Schultze, *A.* 411, 342. — *B.* Aus 2-[2.4.5-Trioxy-benzoyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 150° (D., Fick, *A.* 411, 323). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anthradichinon-(1.2; 9.10) oder Anthradichinon-(1.4; 9.10) (D., Sch., *A.* 411, 349, 350). Man oxydiert Alizarin in konz. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ in Gegenwart von Borsäure (D., F., *A.* 411, 327). — F: 259° (Pfeiffer, *A.* 398, 184). Absorptionsspektrum des Dampfes: Meek, *Soc.* 111, 971, 974; vgl. a. Koenigsberger, Küpferer, *Ann. Phys.* [4] 37, 627; Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: R. Meyer, O. Fischer, *B.* 46, 91; Meek, *Soc.* 111, 974; in alkal. Lösung: Mey., F., *B.* 46, 88; Meek, Watson, *Soc.* 109, 547; Meek, *Soc.* 111, 974; in Natronlauge verschiedener Konzentration, in Ammoniak und in wäßr. Pyridinlösung: Hüttig, *Ph. Ch.* 88, 179; in Alkohol: Meek, *Soc.* 111, 974; Meek, W.; Absorptionsspektrum der Färbung auf mit Zinn, Aluminium und Chrom gebeizter Wolle: Meek, W. Über die Dissoziationskonstanten vgl. H., *Ph. Ch.* 88, 181. — Liefert bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei Gegenwart von etwas Kobaltsulfat 3-Oxy-2-acetyl-naphthochinon-(1.4) (Dimroth, Schultze, *A.* 411, 342). Durch Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei 20—30° erhält man 1.4.10-Trioxy-anthron-(9) (Leukochinizarin II; S. 705) (Bayer & Co., D. R. P. 246079; *C.* 1912 I, 1598; *Frdl.* 11, 589). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° (B. & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* 4, 324) oder beim Erwärmen mit $NaHSO_3$-Lösung, Natronlauge und Braunstein im Autoklaven auf 110° (B. & Co., D. R. P. 288474; *C.* 1915 II, 1270; *Frdl.* 12, 437) entsteht 1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3). Verhalten gegen eine kolloidale $Al(OH)_3$-Lösung: Haller, *C.* 1913 I, 929. — $C_{14}H_8O_5Cl_4Sn + C_6H_6$ (bei 100°). *B.* Man erhitzt Purpurin mit $SnCl_4$ in Benzol auf dem Wasserbad (Pfeiffer, *A.* 398, 184). Fast schwarzes krystallines Pulver. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Pyridin; die Lösungen sind orangefarben. Durch Einw. von Wasser entsteht ein braunes Pulver. Beim Versetzen der Lösung in Pyridin mit Wasser erhält man einen orangeroten Niederschlag, der mit Sodalösung und wäßr. Ammoniak orangefarbene Lösungen gibt.

1.4-Dioxy-2-methoxy-anthrachinon, Purpurin-2-methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 512).* *B.* Durch Erwärmen von 2'.4'.5'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Barchellini, *G.* 44 I, 198). — F: 240—242°. Löslich in Aceton und Chloroform.

3-Chlor-1.2.4-trioxy-anthrachinon, 3-Chlor-purpurin $C_{14}H_7O_5Cl = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6Cl(OH)_3$.

a) **Präparat von Heller.** *B.* Aus 3-Chlor-alizarin durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (HELLER, *B.* **46**, 2706). — Krystalle (aus Xylol). F: 242—244°. Löslich in Benzol, Eisessig, Essigester, Amylalkohol und Aceton; löslich in Alkalien mit rötlichblauer Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

b) **Präparat von Mettler.** *B.* Man erhitzt 2-[3.5-Dichlor-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) und Borsäure zunächst auf 100° und dann auf 175—180° (METTLER, *B.* **45**, 803). — Tiefrote Nadeln (aus Phenol). F: 270—273°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Methanol; löslich in Sodalösung mit braunroter Farbe. — Färbt mit Aluminium oder Chrom gebeizte Wolle in roten Tönen an. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot.

1.4-Dioxy-2-mercapto-anthrachinon $C_{14}H_8O_4S = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2\cdot SH$. *B.* Man erhitzt 1.4-Dioxy-anthrachinon mit Natriumsulfid auf 140—150° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 439). — Braunrotes Pulver. — Die braunrote Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure rotviolett. Durch Zusatz von Natronlauge wird die braunorangefarbene Lösung in Pyridin violettblau.

1.2-Dioxy-4-methylmercapto-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4S = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 1.2-Dioxy-4-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Kalilauge und behandelt die blaue alkal. Lösung mit Methyljodid (GATTERMANN, *A.* **393**, 165). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 248°.

1.2-Dioxy-4-rhodan-anthrachinon $C_{15}H_7O_4NS = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-alizarin in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure, versetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser und Kaliumrhodanid und zersetzt das entstandene Diazoniumrhodanid durch Kochen (GATTERMANN, *A.* **393**, 164). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°.

Bis-[3.4-dioxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{28}H_{14}O_8S_2 = \left[C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2\cdot S-\right]_2$. *B.* Man erhitzt 1.2-Dioxy-4-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Kalilauge und läßt auf die erhaltene Lösung Luft einwirken (GATTERMANN, *A.* **393**, 165). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°.

3. ***1.2.5-Trioxy-anthrachinon, Oxyanthrarufin*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2$.

1.2.5-Trimethoxy-anthrachinon, Oxyanthrarufin-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz des Oxyanthrarufins mit Dimethylsulfat auf 110—140° (FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 298). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204°. — Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf die Lösung in Benzol entsteht ein Oxoniumsalz (F., Z., *J. pr.* [2] **86**, 301). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. — $C_{17}H_{14}O_5 + HBr + ZnBr_2$. Rotvioletter Niederschlag.

4. ***1.2.6-Trioxy-anthrachinon, Flavopurpurin*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 513)*. *B.* Überführung von 1-Chlor-anthrachinon oder 2-Chlor-anthrachinon in Flavopurpurin: BAYER & Co., D. R. P. 217552; *C.* **1910** I, 700; *Frdl.* **9**, 675. Zur Bildung aus Anthraflavinsäure (2.6-Dioxy-anthrachinon) bezw. Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf ca. 200° in Gegenwart von $NaNO_3$ bezw. $KClO_3$ vgl. a. BAYER & Co., D. R. P. 223103; *C.* **1910** II, 351; *Frdl.* **9**, 1196. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Natriumnitrit und etwas Borsäure auf 160° 1.2.4.6-Tetraoxy-anthrachinon (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 326). Verhalten gegen eine kolloidale $Al(OH)_3$-Lösung: HALLER, *C.* **1913** I, 929.

3-Nitro-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 3-Nitro-flavopurpurin $C_{14}H_7O_7N = HO\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H(NO_2)(OH)_2$ *(S. 515)*.

S. 516, Zeile 2 v. o. statt „Frdl. 3, 122" lies „Frdl. 2, 122".

5. ***1.2.7-Trioxy-anthrachinon, Anthrapurpurin, Isopurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 516)*. *B.* Überführung von 1-Chlor-anthrachinon oder 2-Chlor-anthrachinon in Anthrapurpurin: BAYER & Co., D. R. P. 217552; *C.* **1910** I, 700; *Frdl.* **9**, 675. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit bei Gegenwart von etwas Borsäure und Wasser auf 190—200° 1.2.4.7-Tetraoxy-anthrachinon (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 328). Verhalten gegen eine kolloidale $Al(OH)_3$-Lösung: HALLER, *C.* **1913** I, 929.

6. ***1.2.8-Trioxy-anthrachinon, Oxychrysazin*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 518)*. F: 235—236° (OESTERLE, *Ar.* **250**, 305).

1.2.8-Trimethoxy-anthrachinon, Oxychrysazin-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 519)*. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz des Oxychrysazins mit Dimethylsulfat auf 140—160° (FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 298). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol und Methanol, sehr leicht löslich in Benzol. — Einw. von Bromwasserstoff auf die Lösung in Benzol: F., Z., *J. pr.* [2] **86**, 301. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

1.2.8-Triacetoxy-anthrachinon, Oxychrysazin-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 519)*. F: 223—224° (OESTERLE, *Ar.* **250**, 305).

7. ***1.3.8-Trioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-1.8-dioxy-anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ und erhitzt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad (OESTERLE, *Ar.* **250**, 304). — Hellrote Nadeln (aus Benzol). F: 277—278°. Löst sich in konz. Alkali mit roter, in verd. Alkali mit violettroter Farbe. — Liefert ein Acetat vom Schmelzpunkt 197—198° (gelbe Nadeln aus Alkohol). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

8. ***1.4.5-Trioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$ *(S. 519)*. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) und Borsäure auf 130° entsteht 1.4.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (BAYER & Co., D. R. P. 165860; *C.* **1906** I, 520; *Frdl.* **8**, 262). Eine hiermit nicht identische Sulfonsäure entsteht beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung und Natronlauge unter Durchleiten von Luft (B. & Co., D. R. P. 288474; *C.* **1915** II, 1270; *Frdl.* **12**, 437).

8-Chlor-1.4-dioxy-5-phenoxy-anthrachinon $C_{20}H_{11}O_5Cl = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_2Cl<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz des 5.8-Dichlor-chinizarins mit überschüssigem Kaliumphenolat auf 180° (FREY, *B.* **45**, 1359). — Hellrote Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 243°. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

9. ***1.4.6-Trioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon, Borsäure und Benzoesäure auf 210° bis 220° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 329). Durch Reduktion von 1.2.4.6-Tetraoxy-anthrachinon oder 1.2.4.7-Tetraoxy-anthrachinon mit Zinkstaub in siedendem Eisessig und nachfolgende Oxydation des Reaktionsproduktes in alkal. Lösung mit Luft (D., F., *A.* **411**, 330). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 256° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Pyridin; löslich in Alkali mit violettroter Farbe. Absorptionsspektrum in Natronlauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure-Borsäure-Gemisch: D., F., *A.* **411**, 334. Färberische Eigenschaften: D., F., *A.* **411**, 338. — Die violette Lösung in Schwefelsäure fluoresciert rot.

Eine ebenfalls als 1.4.6-Trioxy-anthrachinon angesehene Verbindung entsteht beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure auf 170—190° (CROSSLEY, *Am. Soc.* **40**, 404). — Rotbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol; schwer löslich in siedendem Wasser mit gelbroter Farbe; die Lösung in Alkalien ist blauviolett.

10. ***2.7.x-Trioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_5 = {HO\cdot C_6H_3\cdot CO \atop (HO)_2C_6H_2\cdot CO}$. *B.* Man diazotiert x-Amino-2.7-dioxy-phenanthrenchinon in 10%iger Schwefelsäure mit $NaNO_2$ und kocht das Reaktionsgemisch (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 622). — Rotbrauner Niederschlag (aus Pyridin und Alkohol). Schmilzt nicht bis 290°. Löslich in Alkali mit brauner Farbe.

2.7.x-Triacetoxy-phenanthrenchinon $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.7.x-Trioxy-phenanthrenchinon und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Pyridin (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 622). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Eisessig). F: etwa 280°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_5$.

1. ***3.5.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_5 =$ $(HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 5-Oxy-3-methyl-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinondiacetat, Borsäure und Benzoesäure auf 220° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 330). Durch Behandeln von 3.5.7.8-Tetraoxy-1-methyl-anthrachinon oder 2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig und Erhitzen des Reduktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf 150° (D., F.). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 260°. Absorptionsspektrum in Natronlauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure-Borsäure-Gemisch: D., F., *A.* **411**, 334. — Liefert eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 179° (korr.; hellgelbe Nadeln aus Benzol).

2. ***3.x.x-Trioxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_5 =$ $(HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *A.* **399**, 14; C. LIEBERMANN, H. LIEBERMANN, *B.* **47**, 1216. — *B.* Man erhitzt 2.x.x-Trioxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (aus Carminsäure) mit Wasser im Einschlußrohr auf 230—240° (D., *A.* **399**, 33). Beim Erhitzen von Carminsäure mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° erhält man ein aus etwa gleichen Teilen 3.x.x-Trioxy-1-methyl-anthrachinon und 2.x.x-Trioxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) bestehendes Produkt, das beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 240° ebenfalls 3.x.x-Trioxy-1-methyl-anthrachinon liefert (C. L., H. L.; vgl. C. L., VAN DORP, *A.* **163**, 105). — Orangerote Nadeln (aus Wasser) oder ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in Natronlauge ist purpurrot (D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurviolett (D.).

3. ***4.5.7-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Oxy-3-methyl-chrysazin, Rheumemodin, Frangulaemodin, Emodin*** $C_{15}H_{10}O_5 =$ $(HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ *(S. 520)*. *V.* In den Wurzeln von Rumex crispus (BEAL, OKEY, *Am. Soc.* **41**, 702) und Rumex obtusifolius (Radix Lapathi) (TSCHIRCH, WEIL, *Ar.* **250**, 28). In den oberirdischen Teilen von Rumex Ecklonianus Meisner (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **97**, 8). In einem vom Altai stammenden Rhabarber (TSCH., RUSZKOWSKI, *Ar.* **251**, 130). Über das Vorkommen in verschiedenen Polygonum-Arten vgl. STEENHAUER, *C.* **1919** IV, 769. In der Droge Chrysarobin (aus Andira Araroba Aguiar) (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **101**, 291; EDER, *Ar.* **253**, 8; **254**, 30). In der Rinde von Rhamnus carniolica A. Kerner (TUNMANN, *C.* **1915** II, 674). Über das Vorkommen in Rhamnus cathartica L. vgl. a. TSCH., BROMBERGER, *Ar.* **249**, 220; KRASSOWSKI, Ж. **46**, 1072; *C.* **1915** I, 999. — *B.* Man erhitzt 4.5.7-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 160° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 479). Aus Emodinol (S. 709) bei der Oxydation mit Chromessigsäure (HESSE, *A.* **388**, 80; TUT., CL.). — Zur Darstellung aus Rhabarber vgl. a. TUT., CL., *Soc.* **99**, 953. — F: 256° (TSCH., BR.), 256—257° (E., *Ar.* **253**, 9; OE., J.), 259—260° (H.). Läßt sich im Vakuum unter 12 mm Druck sublimieren (E., *Ar.* **253**, 9). Absorptionsspektrum der Lösungen in konz. Schwefelsäure und in Ammoniak: TSCH., MONIKOWSKI, *Ar.* **250**, 102. — Bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure entsteht Tetranitroemodin (S. 745) (OESTERLE, SYPKENS-TOXOPÉUS, *Ar.* **249**, 316). Das Kaliumsalz des Emodins liefert beim Erhitzen mit Chloressigester und nachfolgenden Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Emodin-diacetat-O-essigsäureäthylester und Emodinacetat-O.O-bis-essigsäureäthylester (S. 745) (OE., S.-T., *Ar.* **249**, 312).

S. 521, Z. 4 v. o. statt „$C_{21}H_{22}O_{10}$" lies „$C_{21}H_{20}O_9$".

4.5-Dioxy-7-methoxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Methoxy-3-methyl-chrysazin, Emodinmonomethyläther, Physcion (Flechtenchrysophansäure, Rheochrysidin) $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot(HO)C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ *(S. 522)*. Zur Konstitution vgl. EDER, *Ar.* **253**, 24; E., HAUSER, *Helv.* **8**, 140. — *V.* In Rumex Ecklonianus Meisner (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **97**, 3). Über das Vorkommen in Rumex crispus vgl. BEAL, OKEY, *Am. Soc.* **41**, 703. {Findet sich in der offizinellen Rhabarberwurzel ... (GILSON}; T., CL., *Soc.* **99**, 952). In einem vom Altai stammenden Rhabarber (TSCHIRCH, RUSZKOWSKI, *Ar.* **251**, 132). In der Droge Chrysarobin (aus Andira Araroba Aguiar) (T., CL., *Soc.* **101**, 294; EDER, *Ar.* **253**, 10; **254**, 30; OESTERLE,

JOHANN, *Ar.* **248**, 483). — *B.* Man erhitzt Emodintrimethyläther mit 1 Tl. $AlCl_3$ auf 115° oder mit 3 Tln. $AlCl_3$ in Benzol (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 479, 483). Man schüttelt eine Suspension von Emodinanthranolmonomethyläther (S. 709) in kalter 1%iger Natronlauge mit Luft (E., *Ar.* **253**, 26; **254**, 12; HESSE, *A.* **413**, 368). Durch Oxydation von „Dehydroemodinanthranolmonomethyläther" (Syst. No. 4865) mit siedender Chromessigsäure (E., *Ar.* **253**, 26). — Monoklin (OE., J., *Ar.* **248**, 487). F: 205—206° (E., *Ar.* **253**, 13), 206° bis 207° (OE., J., *Ar.* **248**, 482). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Pyridin, schwer in kaltem Essigester und Eisessig mit gelber bis rötlichgelber Farbe, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Methanol, Äther und Aceton (OE., J., *Ar.* **248**, 484); löslich in ca. 600 Tln. Alkohol und ca. 9000 Tln. Benzol (H., *A.* **388**, 101); löslich in ca. 5000 Tln. Petroläther (E., *Ar.* **253**, 12). Löslich in verd. Alkalien mit roter Farbe, schwer löslich in konz. Alkalien, unlöslich in kalter, schwer löslich in heißer Natrium- und Kaliumcarbonatlösung und in Ammoniak (OE., J., *Ar.* **248**, 484). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht 2-Methylanthracen (HESSE, *A.* **388**, 98).

Emodindimethyläther(?) vom Schmelzpunkt 199° $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot C_{14}H_4O_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$ (?) *(vgl. S. 523)*. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht neben anderen Produkten bei der Entmethylierung des Emodintrimethyläthers durch Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge $AlCl_3$ auf 115° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 483 Anm.). — F: 198,5—199°. Unlöslich in kalter 1%iger Kalilauge.

4.5.7-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon, Emodintrimethyläther $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 523)*. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz des Emodins und Dimethylsulfat (FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 212). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester), F: 225° (FI., FA., GR.); orangefarbene Säulen (aus Alkohol), F: 226—227° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 478). — Bei Einw. von 3 Tln. $AlCl_3$ in heißem Benzol entsteht Emodinmonomethyläther; beim Erhitzen mit 1 Tl. $AlCl_3$ auf 115° erhält man ein Gemisch aus Emodin, seinem Monomethyläther und seinem Dimethyläther (?); beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° entsteht fast quantitativ Emodin (OE., J., *Ar.* **248**, 479, 483). — $C_{18}H_{16}O_5 + HBr$. Roter Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich langsam im Exsiccator (FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 380). — $C_{18}H_{16}O_5 + HClO_4$. Scharlachrotes Krystallpulver (F., GR.). — $C_{18}H_{16}O_5 + HBr + ZnBr_2$. Rote Krystalle (aus Chloroform + Essigester) (F., GR.).

Emodinmonoacetat $C_{17}H_{12}O_6 = (HO)_2C_{14}H_4O_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 523)*. *B.* Aus Emodinol-monoacetat (S. 709) bei der Oxydation mit Chromsäure (HESSE, *A.* **388**, 80). — Grüne, metallisch glänzende Blättchen. F: 185°. Unlöslich in verd. kalter Sodalösung.

7-Methoxy-4.5-diacetoxy-2-methyl-anthrachinon, Emodinmonomethylätherdiacetat, Physciondiacetat $C_{20}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 523)*. *B.* Aus Physcion durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 484). Aus Triacetylemodinolmonomethyläther (Ergw. Bd. VI, S. 580) bei der Oxydation mit Chromessigsäure (HESSE, *A.* **413**, 369). — F: 184° (H.), 189° (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **101**, 294), 189—190° (EDER, *Ar.* **254**, 16), 190—191,5° (OE., J.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in heißem Alkohol, Methanol, Essigester und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (OE., J.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (E.).

4.5.7-Triacetoxy-2-methyl-anthrachinon, Emodintriacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 523)*. *B.* Aus Tetraacetylemodinol (Ergw. Bd. VI, S. 580) bei der Oxydation mit Chromessigsäure (HESSE, *A.* **388**, 81). — F: 196—197° (FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 376), 197° (EDER, *Ar.* **253**, 9), 197—198° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 480; H.). — Liefert bei Oxydation mit Chromessigsäure in Gegenwart von Acetanhydrid 4.5.7-Triacetoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (F., GR.; H., *A.* **388**, 82).

7-Methoxy-4.5-dipropionyloxy-2-methyl-anthrachinon, Emodin-monomethyläther-dipropionat, Physciondipropionat $C_{22}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Physcion beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 485). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 162—164°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Methanol, Alkohol und Essigester.

Emodin-diacetat-O-essigsäureäthylester $C_{23}H_{20}O_9 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_4O_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben Emodin-acetat-O.O-bis-essigsäureäthylester, wenn man das Kaliumsalz des Emodins mit Chloressigester kocht und das Reak-

tionsgemisch mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhitzt (OESTERLE, SYPKENS-TOXOPÉUS, *Ar.* **249**, 313). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Chloroform). F: 193° (nach vorherigem Trocknen bei 120°). Unlöslich in Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Pyridin und Essigester, sehr leicht löslich in Chloroform. — Einw. von heißer alkoh. Kalilauge: OE., S.-T.

Emodin-acetat-O.O-bis-essigsäureäthylester $C_{25}H_{24}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_4O_2(CH_3)(O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (OESTERLE, SYPKENS-TOXOPÉUS, *Ar.* **249**, 314). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester. — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 252—253° (Nadeln aus Pyridin + Alkohol).

1.3.6.8 - Tetranitro - 4.5.7 - trioxy - 2 - methyl - anthrachinon, Tetranitroemodin $C_{15}H_6O_{13}N_4 = (HO)_2(O_2N)_2C_6{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6(CH_3)(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus Emodin und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (OESTERLE, SYPKENS-TOXOPÉUS, *Ar.* **249**, 316). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft beim Erhitzen und explodiert schwach durch Schlag. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rot. Beim Kochen mit Anilin entsteht eine amorphe, dunkelblauviolette Verbindung $C_{45}H_{33}O_6N_7$ [= $C_{15}H_3O_2(NO_2)_2(NH\cdot C_6H_5)_5$(?)] (OE., S.-T., *Ar.* **249**, 318).

4. ***4.5.2¹-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 3-Oxymethyl-chrysazin, Aloeemodin, Isoemodin, Rhabarberon*** $C_{15}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 524 und S. 526).* Zur Konstitution vgl. LÉGER, *C. r.* **153**, 115; *Bl.* [4] **9**, 911; *A. ch.* [9] **6**, 364; OESTERLE, *Ar.* **250**, 304; TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 948, 955. — *V.* und *B.* {In der offizinellen Rhabarberwurzel... (HESSE, *A.* **309**, 42}; TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 955). {Aus Sennes-Blättern (TSCHIRCH, HIEPE, *Ar.* **238**, 432}; TUTIN, *Soc.* **103**, 2011). Bei langandauernder Einw. von alkoh. Salzsäure auf Barbaloin oder Isobarbaloin zuerst bei Siedetemperatur, dann bei Zimmertemperatur (LÉGER, *C. r.* **150**, 1695; *Bl.* [4] **7**, 800). {Durch Eintragen von Na_2O_2 in wäßr. Lösungen von Barbaloin oder Isobarbaloin... (LÉGER, *C. r.* **134**, 1111, 1584; *Bl.* [3] **27**, 752, 1224}; *A. ch.* [9] **6**, 353, 354; vgl. a. OESTERLE, RIAT, *C.* **1910** I, 104; SEEL, *Ar.* **257**, 256). Bei der Oxydation von Barbaloin mit verd. CAROscher Säure (SEEL, KELBER, SCHARF, *B.* **50**, 761; S., *Ar.* **257**, 235). — F: 221° (S., K., SCH.), 223—224° (S., *Ar.* **257**, 256). — Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Eisessig und darauffolgender Oxydation des Reduktionsproduktes mit Luft in alkal. Lösung 4.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon (OE., *Ar.* **249**, 448). Gibt mit überschüssigem Brom im Rohr bei 115° Pentabrom-aloeemodin (LÉGER, *A. ch.* [9] **6**, 361). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) entsteht Tetranitro-aloeemodin (LÉGER, *C. r.* **151**, 1129; *Bl.* [4] **9**, 90; *A. ch.* [9] **6**, 362). — Wirkt schwach purgierend (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 966).

4.5.2¹ - Triacetoxy - 2 - methyl - anthrachinon, Aloeemodintriacetat $C_{21}H_{16}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 165—175° (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 955).

x.x.x.x-Tetrachlor-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon, Tetrachlor-aloeemodin $C_{15}H_6O_5Cl_4 = C_{15}H_3O_2Cl_4(OH)_3$ *(S. 525).* Vgl. a. LÉGER, *A. ch.* [9] **6**, 355.

Triacetat $C_{21}H_{12}O_8Cl_4 = C_{15}H_3O_2Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ *(S. 525).* Unlöslich oder fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (LÉGER, *A. ch.* [9] **6**, 359).

x.x.x.x-Tetrabrom-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon, Tetrabrom-aloeemodin $C_{15}H_6O_5Br_4 = C_{15}H_3O_2Br_4(OH)_3$ *(S. 525).* *B.* {Aus Tetrabrombarbaloin durch Na_2O_2 (L., *C. r.* **134**, 1112; *Bl.* [3] **27**, 755)}; entsteht analog aus Tetrabromisobarbaloin (LÉGER, *A. ch.* [9] **6**, 359). Man kocht Pentabrom-aloeemodin mit Natronlauge (L.). — F: 276,4° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in heißem Toluol; löslich in verd. Natronlauge und verd. Ammoniak mit roter Farbe. — Die Lösung in Ammoniak ist im Dunkeln beständig und wird im Licht entfärbt.

x.x.x.x.x - Pentabrom - 4.5.2¹ - trioxy - 2 - methyl - anthrachinon, Pentabrom-aloeemodin $C_{15}H_5O_5Br_5 = C_{15}H_2O_2Br_5(OH)_3$. *B.* Man erhitzt Aloeemodin mit überschüssigem Brom im Rohr auf 115° (LÉGER, *A. ch.* [9] **6**, 361). — Orangegelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 278,4° (korr.). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Tetrabromaloeemodin.

1.3.6.8-Tetranitro-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon, Tetranitro-aloeemodin $C_{15}H_6O_{13}N_4 = (HO)(O_2N)_2C_6H{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6(NO_2)_2(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 525).* *B.* Aus Aloeemodin und Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (LÉGER, *C. r.* **151**, 1129; *Bl.* [4] **9**, 90; *A. ch.* [9] **6**, 362). Durch 10-stündiges Erhitzen von Barbaloin oder Isobarbaloin mit Salpetersäure

(D: 1,2) auf dem Wasserbad (L.). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Beginnt bei 285° zu erweichen und verpufft dann. Löslich in Alkalien und Erdalkalien mit roter Farbe. — Wird durch 12-stündiges Kochen mit Salpetersäure (D: 1,32) in Chrysamminsäure, 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure und etwas Pikrinsäure übergeführt. Bleibt beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Acetanhydrid und Acetylchlorid auf 110° unverändert.

5. ***1.5.6 (oder 1.7.8)-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon*** $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ *(S. 525).* Zur Konstitution vgl. SIMONSEN, *Soc.* 113, 768. — Krystalle (aus Toluol). F: 275°. — Wird in alkal. Lösung durch Luft nicht verändert.

Morindon-monomethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_{14}H_4O_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Morindon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung, neben dem Trimethyläther (SIMONSEN, *Soc.* 113, 771). Durch Erhitzen von Morindon mit Natriummethylat und Methyljodid im Rohr auf 100° (S., *Soc.* 113, 773). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 248°. Leicht löslich in Chloroform und Toluol, löslich in Äther und Essigester, sehr wenig löslich in Alkohol. — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von KNO_3 grünlichrot. Die rote Lösung in konz. Salpetersäure wird bald braunrot. — Die **Alkalisalze** sind schwer löslich; ihre roten Lösungen fluorescieren.

1.5.6 (oder 1.7.8)-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon-trimethyläther $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 526).* Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 229° (SIMONSEN, *Soc.* 113, 772). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau.

Morindon-monomethyläther-diacetat $C_{20}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_4O_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Morindon-monomethyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SIMONSEN, *Soc.* 113, 773). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 245—246°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

1.5.6 (oder 1.7.8)-Triacetoxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon-triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 526).* *B.* Man erhitzt Morindon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SIMONSEN, *Soc.* 113, 770). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 249°.

6. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon, Sennaisoemodin*** $C_{15}H_{10}O_5 = C_{15}H_7O_2(OH)_3$ *(S. 526).* Die Verbindung von TSCHIRCH, HIEPE (*Ar.* 238, 437) konnte von TUTIN (*Soc.* 103, 2021) in Sennesblättern nicht wiedergefunden werden.

7. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon, Nataloemodin*** $C_{15}H_{10}O_5 = C_{15}H_7O_2(OH)_3$.

Nataloemodin-monomethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_{15}H_7O_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 527).* *B.* {Aus Nataloin . . . 33, 1055}; LÉGER, *A. ch.* [9] 8, 291. — Sublimiert in gelben Nadeln. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Verhalten beim Erhitzen mit Zinkstaub: L. Bei Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. — Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Einw. von Stickoxyden grün.

Nataloemodin-methyläther-diacetat $C_{20}H_{16}O_7 = C_{15}H_7O_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 527).* Vgl. a. LÉGER, *A. ch.* [9] 8, 294.

Nataloemodin-triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ *(S. 527).* Vgl. a. LÉGER, *A. ch.* [9] 8, 296.

Pentabrom-nataloemodin-monomethyläther $C_{16}H_7O_5Br_5 = C_{15}H_2O_2Br_5(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 527).* Vgl. a. LÉGER, *A. ch.* [9] 8, 295.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[2.3-dioxy-benzal]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[2.3-dioxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH\!:\!C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$.

5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH\!:\!C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, ROBIN-

SON, *Soc.* 105, 2385). — Gelbe Krystalle (aus Amylalkohol). F: 205°. Sehr wenig löslich. Die Lösung in Alkalien ist rot. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und nachfolgenden Zusatz von $FeCl_3$ das Eisenchlorid-Doppelsalz des Pyroxoniumchlorids der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2444).

5.6 - Dimethoxy - 2 - [2.3 - dimethoxy - benzal] - hydrindon-(1) $C_{20}H_{20}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C<^{CO}_{CH_2}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in warmer alkoholischer Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2385). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 186°. — Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure und nachfolgendem Zusatz einer salzsauren Ferrichlorid-Lösung die im vorangehenden Artikel genannte Pyroxonium-Verbindung.

2. ***3.x.x-Trioxy-1.x-dimethyl-anthrachinon, „Decarboxy-coccinon“*** $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Coccinon (Syst. No. 1478) mit verd. Schwefelsäure auf 170° oder mit Wasser auf 200° (DIMROTH, *A.* 399, 31). — Rotbraune Krystalle (aus wasserhaltigem Pyridin). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in Alkali mit purpurroter Farbe. — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz von Borsäure violett.

4. **Bis-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[3.4-dioxy-benzal]-aceton** $C_{17}H_{14}O_5 = [(HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH]_2CO$.

Bis-[3.4-dimethoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{22}O_5 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH]_2CO$ *(S. 528)*. Die blauviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure braun (REDDELIEN, *B.* 45, 2908).

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. **5-Oxy-1.2.9.10-tetraoxo-1.2.9.10-tetrahydro-anthracen, 5-Oxy-anthradichinon-(1.2;9.10)** $C_{14}H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

4.6.8-Tribrom-5-oxy-anthradichinon-(1.2;9.10)-diazid-(1) $C_{14}H_3O_4N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. Siehe bei 2.4.8-Tribrom-1.6-dioxy-anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(5) (Syst. No. 2200).

2. **3-Oxy-2-[2.3.4-trioxy-benzoyl]-naphthalin, [2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-keton** $C_{17}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 529)*. Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204—208° (vgl. den abweichenden Wert im *Hptw.!*) (DUTTA, WATSON, *Soc.* 101, 1242). Die Lösung in Alkalien ist tiefbraun. — Beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 200—220° entsteht 5.6-Dioxy-2.3-benzo-xanthon. Beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig Pyridin erhält man ein Monoacetat dieses Xanthons. — Ist ein Beizenfarbstoff.

3. **ε-Oxo-γ-methyl-α.η-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, Bis-[3.4-dioxy-benzal]-mesityloxyd** $C_{20}H_{18}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

ε-Oxo-γ-methyl-α.η-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, Divanillalmesityloxyd $C_{22}H_{22}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Vanillin und Mesityloxyd in Alkohol unter Eiskühlung ein (GHOSH, *Soc.* 115, 299). — Braunes amorphes Pulver (aus Essigsäure). Sintert bei 165°, schmilzt bei 178°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_5$.

1. 2.4.6-Trioxy-1.3-dibenzoyl-benzol, 2.4-Dibenzoyl-phloroglucin $C_{20}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H(OH)_3$.

2.4-Dibenzoyl-phloroglucin-1.3 (oder 1.5)-dimethyläther $C_{22}H_{18}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 2.4 (oder 4.6)-Dimethoxy-6 (oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *A.* 371, 316). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Ist in geschmolzenem Zustand oder in konz. Lösung schwach gelb. F: 170° (korr.). — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung. — $KC_{22}H_{17}O_5$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser; sehr wenig löslich in Kalilauge.

2.4-Dibenzoyl-phloroglucin-1.3 (oder 1.5)-diäthyläther $C_{24}H_{22}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 2.4 (oder 4.6)-Diäthoxy-6 (oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *A.* 371, 313). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 156° (korr.). Löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther. — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich. — Kaliumsalz. Hellgelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in heißer Kalilauge.

2. α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-γ-[3.4.5-trioxy-phenyl]-pentan, [3.4.5-Trioxy-benzal]-diacetophenon $C_{23}H_{20}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_2(OH)_3$.

[4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzal]-diacetophenon $C_{25}H_{24}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Man erwärmt 4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehyd mit Acetophenon in alkoh. Natronlauge auf 80° (MAUTHNER, *A.* 395, 280). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol und Petroläther). F: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther.

h) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_5$.

10.10-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{26}H_{18}O_5 = OC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C[C_6H_3(OH)_2]_2$.

10.10-Bis-[2.4-dimethoxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{30}H_{26}O_5 = OC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 10.10-Dichlor-anthron-(9) und Resorcindimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 bei Zimmertemperatur (SCHARWIN, Ж. 43, 573; *C.* 1911 II, 285). — Gelbes amorphes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Cyclohexadien-(1.4)-tetrol-(1.2.4.5)-dion-(3.6), 2.3.5.6-Tetraoxy-benzochinon-(1.4), Tetraoxychinon $C_6H_4O_6 = OC{<}^{C(OH):C(OH)}_{C(OH):C(OH)}{>}CO$.

Tetraphenyläther, 2.3.5.6-Tetraphenoxy-benzochinon-(1.4) $C_{30}H_{20}O_6 = O:C_6(O \cdot C_6H_5)_4:O$ *(S. 535)*. *B.* Entsteht wahrscheinlich in sehr geringer Menge neben viel Bromjoddiphenoxychinon beim Erwärmen von x.x-Dibrom-x.x-dijod-chinon mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol Kaliumphenolat auf dem Wasserbad (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* 34, 709). — F: 227—231°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_6$.

1. ***2.3.4.5.6-Pentaoxy-1-acetyl-benzol, 2.3.4.5.6-Pentaoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6(OH)_5$.

2.5-Dioxy-3.4.6-trimethoxy-acetophenon (?) $C_{11}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6(O \cdot CH_3)_3(OH)_2$ (?). *B.* Man erhitzt 3.5.6-Trimethoxy-2-acetyl-benzochinon-(1.4) (?) mit Zinkstaub und Acetanhydrid und verseift das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (NIERENSTEIN, *Soc.* **111**, 8). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 174—176°.

2. ***2.3.4.6.ω-Pentaoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_6 = (HO)_4C_6H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

2-Oxy-3.4.6.ω-tetramethoxy-acetophenon, „Gossypitol-tetramethyläther" $C_{12}H_{16}O_6 = (HO)(CH_3 \cdot O)_3C_6H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$[1]. *B.* Man kocht Gossypetin-hexamethyläther (Syst. No. 2569) 6 Stdn. mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **103**, 653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

6-Oxy-2.3.4.ω-tetraäthoxy-acetophenon, „Quercetagetol-tetraäthyläther" $C_{16}H_{24}O_6 = (HO)(C_2H_5 \cdot O)_3C_6H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$[1]. *B.* Man erhitzt Quercetagetin-hexaäthyläther (Syst. No. 2569) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **103**, 216). — Nadeln (aus Methanol). F: 46—48°. Löslich in verd. Alkali. — Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht eine Säure, die bei 100—102° schmilzt (Nadeln aus Wasser) und sich bei ca. 130° zersetzt.

2-Oxy-3.4.6.ω-tetraäthoxy-acetophenon, „Gossypitol-tetraäthyläther" $C_{16}H_{24}O_6 = (HO)(C_2H_5 \cdot O)_3C_6H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$[1]. *B.* Man kocht Gossypetin-hexaäthyläther (Syst. No. 2569) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **103**, 654). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. — Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Gossypetonsäure (Syst. No. 1472).

6-Oxy-2.3.4.ω-tetraäthoxy-acetophenon-oxim, „Quercetagetol-tetraäthyläther-oxim" $C_{16}H_{25}O_6N = (HO)(C_2H_5 \cdot O)_3C_6H \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$[1]. *B.* Man kocht 6-Oxy-2.3.4.ω-tetraäthoxy-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (PERKIN, *Soc.* **103**, 216). — Nadeln (aus Petroläther + CS_2). F: 93—95°.

2-Oxy-3.4.6.ω-tetraäthoxy-acetophenon-oxim, „Gossypitol-tetraäthyläther-oxim" $C_{16}H_{25}O_6N = (HO)(C_2H_5 \cdot O)_3C_6H \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$[1]. *B.* Man kocht 2-Oxy-3.4.6.ω-tetraäthoxy-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (PERKIN, *Soc.* **103**, 655). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—129°.

b) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_6$.

1-Acetyl-cyclohexadien-(1.4)-triol-(2.4.5)-dion-(3.6), 3.5.6-Trioxy-2-acetyl-benzochinon-(1.4) $C_8H_6O_6 = HO \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(OH) \cdot CO \diagdown}{\diagdown CO \cdot C(OH) \diagup} C \cdot CO \cdot CH_3$.

3.5.6-Trimethoxy-2-acetyl-benzochinon-(1.4) (?) $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(O \cdot CH_3) \cdot CO \diagdown}{\diagdown CO \cdot C(O \cdot CH_3) \diagup} C \cdot CO \cdot CH_3$ (?). *B.* Man oxydiert den bei 125—126° schmelzenden Trimethyläther des 2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenons (S. 732) mit CrO_3 in Eisessig (NIERENSTEIN, *Soc.* **111**, 8). — Rote Würfel (aus Eisessig). F: etwa 235—238° (Zers.). — Durch Erhitzen mit Zinkstaub und Acetanhydrid und nachfolgende Verseifung des Reduktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure entsteht 2.5-Dioxy-3.4.6-trimethoxy-acetophenon (?).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. **1.3-Diacetyl-cyclohexadien-(3.6)-diol-(4.6)-dion-(2.5), 3.5-Dioxy-2.6-diacetyl-benzochinon-(1.4) bezw. 1.3-Diacetyl-cyclohexantetron-(2.4.5.6)** $C_{10}H_8O_6 = OC \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(OH):C(CO \cdot CH_3) \diagdown}{\diagdown C(OH):C(CO \cdot CH_3) \diagup} CO$ bezw. $OC \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \diagdown}{\diagdown CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \diagup} CO$.

3.5-Dioxy-2.6-diacetyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. 5-Oximino-1.3-diacetyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_{10}H_9O_6N = HO \cdot N:C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(OH):C(CO \cdot CH_3) \diagdown}{\diagdown C(OH):C(CO \cdot CH_3) \diagup} CO$ bezw.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 74.

$HO\cdot N:C<\substack{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\\CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2.4-Diacetyl-phloroglucin (S. 733) in Sodalösung mit $NaNO_2$ und überschüssiger Salzsäure unter Kühlung (Heller, *B.* 45, 426). — Goldglänzende Blättchen (aus Essigsäure). F: 149°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser und heißem Ligroin; löslich in Sodalösung mit hellroter Farbe; unlöslich in konz. Salzsäure. — Bei Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht eine farblose Verbindung vom Zersetzungspunkt 200°. Natronlauge spaltet allmählich Hydroxylamin ab.

2. **2.4.6-Trioxy-1¹.3¹.5¹-trioxo-1.3.5-triäthyl-benzol, 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin bezw. 1.3.5-Triacetyl-cyclohexantrion-(2.4.6), 2.4.6-Triketo-1.3.5-triacetyl-hexamethylen** $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO)_3C_6(OH)_3$ bezw. $OC<\substack{CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\\CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen *(S. 536)*. *B.* Man überschichtet 2.4 g wasserfreies Eisenchlorid mit 10 cm³ Essigester und 4 g Acetylchlorid und gibt allmählich eine Lösung von 1 g Phloroglucin in 20 cm³ Essigester hinzu; als Nebenprodukt entsteht 2.4-Diacetyl-phloroglucin (Göschke, Tambor, *B.* 45, 1237). — Schwer löslich in Methanol und Alkohol (G., T.). — Bei längerer Einw. von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur erhält man 2-Acetyl-phloroglucin und 2.4-Diacetyl-phloroglucin (Heller, *B.* 45, 422). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf dem Wasserbad Phloroglucin (H., *B.* 45, 2389 Anm. 2). Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform auf 100° im Einschlußrohr entsteht Tribromphloroglucin (H., *B.* 45, 425). — Färbt metallgebeizte Baumwolle schwach an.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. **3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenochinon-(4.4')** $C_{12}H_8O_6$ = $OC<\substack{C(OH):CH\\C(OH):CH}>C:C<\substack{CH:C(OH)\\CH:C(OH)}>CO$ *(S. 537)*. *B.* {Beim Versetzen einer .... Liebermann, Burg, *B.* 9, 1887 Anm.}; L., Herrmuth, *B.* 45, 1223). — Löslich in siedendem Alkohol mit braungelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. — Die Lösung in Alkohol färbt eisengebeizte Baumwolle schwarz, tonerdegebeizte Baumwolle gelbbraun.

3.5.3'.5'-Tetramethoxy-diphenochinon-(4.4'), Cörulignon, Cedriret $C_{16}H_{16}O_6$ = $OC<\substack{C(O\cdot CH_3):CH\\C(O\cdot CH_3):CH}>C:C<\substack{CH:C(O\cdot CH_3)\\CH:C(O\cdot CH_3)}>CO$ *(S. 537)*. $C_{16}H_{16}O_6 + 2HClO_4$. Grünglänzende, dunkelblaue Krystalle. Löslich in Acetylentetrachlorid und Eisessig mit brauner Farbe, löslich in Nitrobenzol mit blauer Farbe, die nach einiger Zeit in Braun übergeht, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (Hofmann, Metzler, Höbold, *B.* 43, 1081). Wird durch Wasser hydrolysiert.

2. **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{13}H_{10}O_6$.

1. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.2'.4'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ *(S. 538)*. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—220° im Einschlußrohr 3.4.6-Trioxy-xanthon (Watson, Dutta, *C.* 1911 I, 1616).

2. ***[3.5-Dioxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.3'.5'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-Oxy-3.4.3'.5'-tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Pyrogalloltrimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (Mauthner, *J. pr.* [2] 87, 407). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.2'.4'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-benzophenon $C_{18}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 2.4-Dimethoxy-benzoesäure und Phloroglucintrimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ (Tambor, *B.* 43, 1888). — Blaßgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 138°.

4. *[3.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon, Maclurin* $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ *(S. 538).* Stellungsbezeichnung in den von „Maclurin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* In ein Gemisch aus Protocatechusäurenitril, Phloroglucin und $ZnCl_2$ in Äther leitet man Chlorwasserstoff 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur, 4 Stdn. bei 50—60° ein, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert die wäßr. Lösung mit Ammoniak und kocht sie 2 Stdn. (HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* **50**, 467). — Die 1 Mol Wasser enthaltende Verbindung schäumt, schnell erhitzt, gegen 170° auf, verharzt wasserfrei gegen 200° und schmilzt bei 220° (H., v. Z.). — Gibt beim Vermischen der wäßr. Lösung mit $^1/_2$%iger Gelatine-Lösung eine Fällung (FREUDENBERG, *B.* **53**, 236). — Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Lösung, die nach einiger Zeit einen grünschwarzen Niederschlag absetzt (H., v. Z.).

HO OH
HO·⟨4' 3' 2' 1' 5' 6'⟩—CO—⟨1 2 3 4 6 5⟩·OH
OH

2.4.6.4'-Tetraoxy-3'-methoxy-benzophenon, Maclurin-3'-methyläther $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* In ein Gemisch aus Vanillinsäurenitril, Phloroglucin und $ZnCl_2$ in Äther leitet man 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur, dann 4 Stdn. bei 50° trocknen Chlorwasserstoff ein und übergießt das Reaktionsgemisch mit Salzsäure; man zersetzt das Hydrochlorid des Ketimids durch Kochen mit Wasser (HOESCH, v. ZARZECKI, *B.* **50**, 463). — Gelbe Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O, das oberhalb 100° entweicht. Verharzt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefbraun gefärbt.

5. *[3.5-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.3'.5'-Pentaoxy-benzophenon* $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.3'.5'-Pentamethoxy-benzophenon $C_{18}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Phloroglucintrimethyläther in CS_2 in Gegenwart von Eisenchlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **87**, 409). — Nadeln. F: 132—133°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig, Chloroform und warmem Alkohol, schwer in Ligroin.

6. *[3.4-Dioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon* $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

S. 541, Z. 20 v. o. statt „**3.4.5.3'.5'-Pentamethoxy-benzophenon** $C_{18}H_{20}O_3$" *lies* „**3.4.5.3'.4'-Pentamethoxy-benzophenon** $C_{18}H_{20}O_6$".

S. 541, Z. 25 v. o. statt „**3.4.5.3'.5'-Pentamethoxy-benzophenonoxim**" *lies* „**3.4.5.3'.4'.-Pentamethoxy-benzophenonoxim**".

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_6$.

1. *[2.4.5-Trioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trioxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propiophenon* $C_{15}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

γ-Oxo-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trimethoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propiophenon $C_{20}H_{24}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.4.2'.4'.5'-Pentamethoxy-chalkon in Alkohol oder Äther bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (BARGELLINI, FINKELSTEIN, *G.* **42** II, 424). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—117°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

2. *[3.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-3-äthyl-phenyl]-keton, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-3-äthyl-benzophenon* $C_{15}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H(C_2H_5)(OH)_3$.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-benzophenon $C_{20}H_{24}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H(C_2H_5)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-1-äthyl-benzol und 3.4-Dimethoxy-benzoesäurechlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (RYAN, WALSH, *Proc. Roy. Dublin Soc.* **1916**, 113; *Chem. Abstr.* **1916**, 2210). — Platten (aus Alkohol). F: 123—124°.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_6$.

1. *Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-diketon, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzil* $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzil, Veratril $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 542).* Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzil-

säure (VANZETTI, *R. A. L.* [5] **24** II, 468). Bei der Kalischmelze erhält man Veratrumsäure und andere Produkte.

2. ***5.6.5'.6'-Tetraoxy-3¹.3'¹-dioxo-3.3'-dimethyl-diphenyl, 5.6.5'.6'-Tetraoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3')*** $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2(OHC)C_6H_2 \cdot C_6H_2(CHO)(OH)_2$.

6.6'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3'), Dehydrodivanillin, Divanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)(CH_3 \cdot O)(OHC)C_6H_2 \cdot C_6H_2(CHO)(O \cdot CH_3)(OH)$ *(S. 542)*. *B.* Aus Vanillin in Benzol oder Toluol bei der Belichtung mit Sonnenlicht unter Luftausschluß (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] **20** II, 720). Beim Erhitzen von Vanillin mit Natriumpersulfat-Lösung auf dem Wasserbad bei Gegenwart von etwas Ferrosulfat (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 2). Bei der Oxydation von Vanillin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase aus weißen Rüben oder Meerrettich (HERZOG, POLOTZKY, *H.* **73**, 247; H., MEIER, *H.* **73**, 258). — F: 305° (E., L.; PU.). — Leicht löslich in Naphthalin, 1-Brom-naphthalin und Phenanthren in der Siedehitze (E., L.). — Die Alkalisalze bilden in Wasser leicht lösliche Nadeln (E., L.).

5.6.5'.6'-Tetramethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2(OHC)C_6H_2 \cdot C_6H_2(CHO)(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 542)*. Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 234° (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 4).

5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)(OHC)C_6H_2 \cdot C_6H_2(CHO)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dehydrodivanillin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 4). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit überschüssigem Permanganat in Aceton in der Wärme vorwiegend 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') neben 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-3.3'-bis-[β-acetyl-vinyl]-diphenyl; wendet man keinen Überschuß an Permanganat an, so entsteht diese Verbindung als Hauptprodukt.

2.2'-Dinitro-5.6.5'.6'-tetramethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') $C_{18}H_{16}O_{10}N_2 = (CH_3 \cdot O)_2(OHC)(O_2N)C_6H \cdot C_6H(NO_2)(CHO)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.6.5'.6'-Tetramethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei —10°, neben anderen Produkten (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 7). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Zersetzt sich bei ca. 245°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.2'-Dinitro-5.5'-dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') $C_{20}H_{16}O_{12}N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)(OHC)(O_2N)C_6H \cdot C_6H(NO_2)(CHO)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei —10°, neben anderen Produkten (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 7). — Nadeln. F: 90° (Zers.). — Reduktion mit Zinn und Eisessig: E., L.

3. ***1.2.5.8.10 (oder 1.4.5.6.10)-Pentaoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1.2.5.8.10 (oder 1.4.5.6.10)-Pentaoxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.5.8.9.10-Hexaoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CH(OH)}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $(HO)_2C_6H_2\left\{{}^{C(OH)}_{C(OH)}\right\}C_6H_2(OH)_2$, ***Leukoalizarinbordeaux*** *(S. 542)*. *B.* Aus Chinalizarin (Alizarinbordeaux) (S. 755) bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und Salzsäure (HIROSÉ, *B.* **45**, 2478). — Orangegelbe Nadeln. F: 245°.

10-Oxy-1.2.5.8 (oder 1.4.5.6)-Tetraacetoxy-anthron-(9) bezw. **9.10-Dioxy-1.2.5.8-tetraacetoxy-anthracen** $C_{22}H_{18}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CH(OH)}{>}C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2\left\{{}^{C(OH)}_{C(OH)}\right\}C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chinalizarin bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HIROSÉ, *B.* **45**, 2478). — Blaßgelbe Nadeln. F: 215°. Die Lösungen fluorescieren bläulich.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_6$.

1. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-α-[3.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-ω-[3.4.5-trioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4-Dimethoxy-ω-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.5.3'.4'-Pentamethoxy-chalkon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und Acetoveratron in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **92**, 198). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, schwer in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2. *[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.4'.6'-Pentaoxy-chalkon* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.6-Trimethoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon in alkal. Lösung (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3799). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

3. *[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[2.5-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.5-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[2.5-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.5.2'.4'.6'-Pentaoxy-chalkon* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.6-Trimethoxy-ω-[2.5-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.5.2'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd und 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon in alkal. Lösung (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3799). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit rubinroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

4. *[2.4.5-Trioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.5-Trioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'.5'-Pentaoxy-chalkon* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.5-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'.5'-Pentamethoxy-chalkon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Veratrumaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* **40** II, 346). — Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 158° (B., AURELI, *G.* **41** II, 600 Anm.; *R. A. L.* [5] **20** II, 122 Anm.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Alkohol oder Äther bei Gegenwart von Platinschwarz 2.4.5-Trimethoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propiophenon (B., FINKELSTEIN, *G.* **42** II, 424). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (B., Av.).

5. *[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'.6'-Pentaoxy-chalkon, Eriodictyol* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 545)*. *B.* Aus Veratrumaldehyd und 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon in alkal. Lösung (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **46**, 3799; FREUDENBERG, *B.* **53**, 1426; NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 976). — Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* **46**, 3789.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{22}O_6 + 2C_6H_3O_6N_3$. Orangerote Nadeln. F: 106° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 214).

2.4.6-Triacetoxy-ω-[4-methoxy-3-acetoxy-benzal]-acetophenon, 4-Methoxy-3.2'.4'.6'-tetraacetoxy-chalkon $C_{24}H_{22}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 545)*. *B.* Man kocht Hesperetin mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 4—5 Minuten lang (OESTERLE, KUENY, *Ar.* **253**, 390). — Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform ein Dibromid, das beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 5.7.3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon gibt.

2.4.6-Triacetoxy-ω-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-acetophenon, 3-Methoxy-4.2'.4'.6'-tetraacetoxy-chalkon $C_{24}H_{22}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 545)*. *B.* Man kocht Homoeriodictyol mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang (OESTERLE, KUENY, *Ar.* **255**, 311). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform ein Dibromid, das beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 5.7.4'-Trioxy-3'-methoxy-flavon gibt.

6. *[2.3.4.6-Tetraoxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4.6-Tetraoxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.3'.4'.6'-Pentaoxy-chalkon* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_4C_6H \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2.3.4.6-Tetramethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.3'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus

2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon und Anisaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Bargellini, Bini, *G.* 41 II, 19; *R. A. L.* [5] 19 II, 600). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 88—90° nach vorherigem Erweichen. Löslich in Chloroform. — Addiert Brom in Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

7. ***a.γ-Dioxo-a-phenyl-γ-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-propan, 2.3.4.6-Tetraoxy-dibenzoylmethan, 2.3.4.6-Tetraoxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

2.3.4.6-Tetramethoxy-dibenzoylmethan, 2.3.4.6-Tetramethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{19}H_{20}O_6$ = $(CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon und Benzoesäuremethylester beim Erhitzen mit Natrium in Xylol (Bargellini, *G.* 49 II, 57). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 110—112°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 126°) 5.6.7-Trimethoxy-flavon, bei längerem Erhitzen 5.6.7-Trioxy-flavon. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. Konz. Schwefelsäure färbt 2.3.4.6-Tetramethoxy-dibenzoylmethan rot; die schwefelsaure Lösung ist gelb.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_6$.

1. ***a-Oxo-a-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-β-amylen, 3.4-Dioxy-ω-[2.4.6-trioxy-a-äthyl-benzal]-acetophenon*** $C_{17}H_{16}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot C(C_2H_5)$: $CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Diäthoxy-ω-[2-oxy-4.6-diäthoxy-a-äthyl-benzal]-acetophenon $C_{25}H_{32}O_6$ = $HO\cdot(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$ ist als desmotrope Form des 5.7.3'.4'-Tetraäthoxy-4-äthyl-flavoxoniumhydroxyds (Syst. No. 2453) in Betracht zu ziehen.

2. ***4.6.4'.6'-Tetraoxy-3.3'-diacetyl-diphenylmethan*** $C_{17}H_{16}O_6$ = $(CH_3\cdot CO)(HO)_2C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO\cdot CH_3$.

4.4'-Dioxy-6.6'-dimethoxy-3.3'-diacetyl-diphenylmethan $C_{19}H_{20}O_6$ = $(CH_3\cdot CO)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Päonol und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Pfeiffer, Grimmer, *B.* 50, 916). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb.

6.6'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-3.3'-diacetyl-diphenylmethan $C_{23}H_{24}O_8$ = $(CH_3\cdot CO)(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-6.6'-dimethoxy-3.3'-diacetyl-diphenylmethan beim Erwärmen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Pfeiffer, Grimmer, *B.* 50, 917). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

Dioxim des 4.4'-Dioxy-6.6'-dimethoxy-3.3'-diacetyl-diphenylmethans $C_{19}H_{22}O_6N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 241° (Zers.) (Pfeiffer, Grimmer, *B.* 50, 916). Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Methanol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

4. γ.ε-Dioxo-a.η-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-heptan $C_{19}H_{20}O_6$ = $[(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO]_2CH_2$.

γ.ε-Dioxo-a.η-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-heptan, Tetrahydrocurcumin $C_{21}H_{24}O_6$ = $[(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO]_2CH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 547)*. *B.* Aus Curcumin bei der Reduktion mit Wasserstoff in Essigester in Gegenwart von Platinmohr (Heller, *B.* 47, 2999). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Löslich in kalter verd. Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Färbung.

a.β.δ.ζ.η-Pentabrom-γ.ε-dioxo-a.η-bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-heptan $C_{27}H_{27}O_{10}Br_5$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Aus Curcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester und etwas mehr als 3 Mol Brom in Chloroform (Ghosh, *Soc.* 115, 295). — Amorph. F: 209—210° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

a.β.δ.δ.ζ.η-Hexabrom-γ.ε-dioxo-a.η-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-heptan $C_{23}H_{22}O_6Br_6$ = $[(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO]_2CBr_2$. *B.* Aus Curcumindimethyläther und überschüssigem Brom in Chloroform (Ghosh, *Soc.* 115, 296). — Amorph. Erweicht bei 96°; F: 102—104°. Löslich in Chloroform und Essigsäure.

a.β.δ.δ.ζ.η-Hexabrom-γ.ε-dioxo-a.η-bis-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-heptan $C_{25}H_{22}O_8Br_6$ = $[CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO]_2CBr_2$. *B.* Aus Curcumindiacetat (F: 170—171°) und überschüssigem Brom in Chloroform (Ghosh, *Soc.* 115, 296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80—83° (Zers.).

α.β.δ.δ.ζ.η-**Hexabrom-*γ.ε*-dioxo-*α.η*-bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-heptan** $C_{37}H_{36}O_{10}Br_6$ = $[C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO]_2CBr_2$. *B.* Aus Curcumin-O.O′-dicarbonsäurediäthylester und überschüssigem Brom in Chloroform (GHOSH, *Soc.* **115**, 296). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 148°, F: 152°. — Wird von siedendem Wasser nicht angegriffen.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

1. *1.2.4.6-Tetraoxy-anthrachinon, Oxyflavopurpurin* $C_{14}H_8O_6$ = $HO \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H(OH)_3$ *(S. 548)*. *B.* Aus 5.2′.4′.5′ (oder 4.2′.3′.5′)-Tetraoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 100° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 324). Aus 4-Oxy-phthalsäureanhydrid und Oxyhydrochinontriacetat beim Erhitzen mit Benzoesäure und Borsäure auf 210°, neben geringen Mengen 1.2.4.7-Tetraoxy-anthrachinon (D., F.). Aus Flavopurpurin beim Erhitzen mit Natriumnitrit, konz. Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 160° (D., F.). — Leicht löslich in Alkohol und Pyridin, weniger löslich in Eisessig. Absorptionsspektrum in Alkalilauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure + Borsäure: D., F., *A.* **411**, 334. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig und nachfolgenden Oxydation des Reaktionsprodukts in siedender alkalischer Lösung mit Luft 1.4.6-Trioxy-anthrachinon (D., F., *A.* **411**, 330). Gibt ein bei 202° (korr.) schmelzendes Acetat (D., F., *A.* **411**, 324). — Färberische Eigenschaften: v. GEORGIEVICS, *M.* **32**, 339; D., F., *A.* **411**, 338.

2. *1.2.4.7-Tetraoxy-anthrachinon, Oxyanthrapurpurin* $C_{14}H_8O_6$ = $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_3$ *(S. 549)*. *B.* Aus Anthrapurpurin beim Erhitzen mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 190—200° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 328). — Krystalle (aus Alkohol, Pyridin oder Eisessig). Absorptionsspektrum in Alkalilauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure + Borsäure: D., F., *A.* **411**, 334. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig und nachfolgenden Oxydation des Reaktionsproduktes in siedender alkalischer Lösung mit Luft 1.4.6-Trioxy-anthrachinon (D., F., *A.* **411**, 330). Gibt mit Brom in Methanol 3.6.8-Tribrom-1.2.4.7-tetraoxy-anthrachinon (D., F., *A.* **411**, 333). Liefert ein bei 214,5° (korr.) schmelzendes Acetat (D., F., *A.* **411**, 328). — Färberische Eigenschaften: v. GEORGIEVICS, *M.* **32**, 339; D., F., *A.* **411**, 338.

3.6.8-Tribrom-1.2.4.7-tetraoxy-anthrachinon $C_{14}H_5O_6Br_3$ = $HO \cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6Br(OH)_3$. *B.* Aus Oxyanthrapurpurin und Brom in Methanol (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 333). — Rote Nädelchen mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Absorptionsspektrum in Alkalilauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure + Borsäure: D., F., *A.* **411**, 334. — Schwer löslich in Natronlauge; die Lösung wird beim Aufbewahren an der Luft, schneller in der Wärme farblos (D., F., *A.* **411**, 333). — Färberische Eigenschaften: D., F., *A.* **411**, 338.

3. *1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon, Alizarinbordeaux, Chinalizarin* $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ *(S. 549)*. Absorptionsspektrum von dampfförmigem Alizarinbordeaux: MEEK, *Soc.* **111**, 971, 975; von Alizarinbordeaux in Alkohol, konz. Schwefelsäure und Kalilauge: M., WATSON, *Soc.* **109**, 549; M. Absorptionsspektrum von mit Alizarinbordeaux gefärbter Wolle: M., W. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und Salzsäure Leukoalizarinbordeaux (S. 752) (HIROSĚ, *B.* **45**, 2478), mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Tetraacetat des Leukoalizarinbordeaux (S. 752); manchmal entsteht statt dieser Verbindung eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_{10}$ bezw. $C_{22}H_{18}O_8$ (H.). Sulfurierung mit Natriumsulfit und Braunstein: BAYER & Co., D. R. P. 288474; *C.* **1915** II, 1270; *Frdl.* **12**, 437.

4. *1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinon, Anthrachryson* $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ *(S. 551)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_{10}$ oder $C_{22}H_{18}O_8$ [gelbliche Nädelchen (aus Eisessig); F: 245°] (HIROSĚ, *B.* **45**, 2476). Zur Bildung von Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) aus Anthrachryson beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure vgl. HELLER, SKRAUP, *B.* **46**, 2708. — $Na_4C_{14}H_4O_6 + 13H_2O$. Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). Gibt das Krystallwasser bei 165° ab (H., SK., *B.* **46**, 2707).

Anthrachrysondimethyläther $C_{16}H_{12}O_6$ = $C_{14}H_6O_4(O \cdot CH_3)_2$ *(vgl. S. 552)*. *B.* Aus Anthrachryson-kalium beim Erhitzen mit Dimethylsulfat, neben Anthrachrysontetramethyläther (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 302). — Bronzefarbene Säulen (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, leichter in siedendem Nitrobenzol, Chlorbenzol und Pyridin. Löst sich in Alkalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Kaliumsalz. Schwer lösliche, dunkelrote Nadeln.

Anthrachryson-1.3.5 (oder 7)-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachryson und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HIROSÉ, *B.* **45**, 2476). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 225°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Triacetat des Dihydroanthrachryson-1.3.5(oder 7)-trimethyläthers (Ergw. Bd. VI, S. 595).

1.3.5.7-Tetramethoxy-anthrachinon, Anthrachrysontetramethyläther $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthrachryson-kalium beim Erhitzen mit Dimethylsulfat, neben Anthrachrysondimethyläther (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 304). — Goldgelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 294°. Löslich in Nitrobenzol, Dimethylanilin, Pyridin und Chinolin, sonst sehr wenig löslich. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Über ein Perchlorat und ein Zinkbromid-Doppelsalz vgl. F., Z.

1.3.5 (oder 7) - Trimethoxy - 7 (oder 5) - acetoxy - anthrachinon, Anthrachryson-1.3.5 (oder 7) - trimethyläther - 7 (oder 5) - acetat $C_{19}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 220° (HIROSÉ, *B.* **45**, 2477). Leicht löslich in Eisessig.

Anthrachryson - dimethyläther - diacetat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{14}H_4O_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthrachrysondimethyläther beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 303). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 256°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Fast unlöslich in konz. Schwefelsäure.

2.6-Dichlor-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 2.6-Dichlor-anthrachryson $C_{14}H_6O_6Cl_2 = (HO)_2C_6HCl(CO)_2C_6HCl(OH)_2$. *B.* Aus Anthrachryson-natrium beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit in sodaalkalischer Lösung (HELLER, SKRAUP, *B.* **46**, 2710). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. Leicht löslich in Aceton. — Färbt gebeizte Baumwolle schwach braunorange.

2.6-Dibrom-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-anthrachryson $C_{14}H_6O_6Br_2 = (HO)_2C_6HBr(CO)_2C_6HBr(OH)_2$ *(S. 552)*. *B.* Aus Anthrachryson und Brom in Eisessig (HELLER, SKRAUP, *B.* **46**, 2709). Über einen Versuch zur Darstellung aus Anthrachrysondisulfonsäure-(2.6) vgl. H., SK. — Orangerote Nadeln (aus Aceton). Schmilzt nicht bis 290°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit gelber bis orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit blaustichig roter, in rauchender Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

2.4.6.8 - Tetrabrom - 1.3.5.7 - tetraoxy - anthrachinon, 2.4.6.8 - Tetrabrom - anthrachryson $C_{14}H_4O_6Br_4 = (HO)_2C_6Br_2(CO)_2C_6Br_2(OH)_2$ *(S. 552)*. *B.* Aus gleichen Mengen Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) und Brom in heißer Essigsäure (HELLER, SKRAUP, *B.* **46**, 2708). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. — Löst sich in Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violettrosa, in rauchender Schwefelsäure mit schwarzblauer Farbe.

4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 4.8-Dinitro-anthrachryson $C_{14}H_6O_{10}N_2 = (HO)_2(O_2N)C_6H(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$ *(S. 553)*. Liefert beim Erhitzen mit Anilin, Soda und Wasser 8-Nitro-1.3.5.7-tetraoxy-4-anilino-anthrachinon und andere Produkte (HELLER, SKRAUP, *B.* **46**, 2711).

5. ***1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ *(S. 553)*. *B.* Aus 5.8-Dichlor-chinizarin beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser in Gegenwart von Kupferpulver auf 250° (FREY, *B.* **45**, 1361). — Braune Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 246° (FR.). — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert rot (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 299). — $Ba_2C_{14}H_4O_6$. Unlöslich (FR.).

1.4.5.8-Tetramethoxy-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinons, Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd bei 120—170° (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 300). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 317°. Löslich in siedendem Xylol, Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünstichigblauer Farbe. — $C_{18}H_{16}O_6 + 2HBr + ZnBr_2$. Braunschwarzer Niederschlag. Zersetzt sich bei der Einw. von Feuchtigkeit.

1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (O. FISCHER, ZIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 300). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig + Acetanhydrid). Zersetzt sich bei ca. 250°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

2.3 - Dichlor - 1.4.5.8 - tetraoxy - anthrachinon (?) $C_{14}H_6O_6Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (?). *B.* Beim E hitzen von 5.6.7.8-Tetrachlor-chinizarin mit Kalk und Wasser in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 250° (HÖVERMANN, *B.* **47**, 1212). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in siedendem Benzol. — Löslich in Alkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Färbt Beizen mit rotholzähnlicher Farbe an.

1.4.5.8 - Tetrakis - [anthrachinonyl - (2) - mercapto] - anthrachinon $C_{70}H_{?2}O_{10}S_4$ = $[C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S]_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2[S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$. *B.* Aus 4 Mol Anthrachinonyl-(2)-mercaptan bei der Kondensation mit 1 Mol 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon (BAYER & Co., D.R.P. 274357; *C.* **1914** I, 2126; *Frdl.* **12**, 443). — Rote Nadeln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist graublau. Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_6$.

1. ***3.5.6.8 - Tetraoxy - 1 - methyl - anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_6$ = $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot CH_3$.

2.4.7 - Tribrom - 3.5.6.8 - tetraoxy - 1 - methyl - anthrachinon („Tribromcoccin") $C_{15}H_7O_6Br_3 = (HO)_3C_6Br(CO)_2C_6Br_2(OH) \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 320. — *B.* Aus 6-Brom-2.5.7.8-tetraoxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) und Brom in wasserfreiem Methanol bei Zimmertemperatur oder aus 2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) und Brom in siedendem wasserfreiem Methanol (DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 54). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 245—248° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum in Alkalilauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure + Borsäure: D., F., *A.* **411**, 334. — Die blaurote alkal. Lösung entfärbt sich an der Luft. Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-5-oxy-3-methyl-benzoesäure (D., SCH.). — Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure tiefblau (D., SCH.). Färberische Eigenschaften: D., F., *A.* **411**, 338.

Tetraacetat $C_{23}H_{15}O_{10}Br_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6Br(CO)_2C_6Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. Grüngelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 223° (DIMROTH, SCHEURER, *A.* **399**, 56).

2. ***3.5.7.8-Tetraoxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Coccinsäureanhydrid und Oxyhydrochinontriacetat beim Erhitzen mit Borsäure auf 210° (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 325). — Hellrote Nädelchen (aus Alkohol oder Pyridin). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Pyridin, schwer in Benzol. Absorptionsspektrum in Alkalilauge, Schwefelsäure und Schwefelsäure + Borsäure: D., F., *A.* **411**, 334. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig und nachfolgenden Oxydation mit konz. Schwefelsäure bei 150° 3.5.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon (D., F., *A.* **411**, 331). Gibt ein bei 185—186° schmelzendes Acetat (D., F., *A.* **411**, 326). Färberische Eigenschaften: D., F., *A.* **411**, 338.

3. ***x.x.x.x - Tetraoxy - 2 - methyl - anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_6 = (O:)_2C_{15}H_6(OH)_4$ *(S. 554)*. Über Bildung von zwei (?) Tetraoxymethylanthrachinonen bei der Einw. von Sulfomonopersäure auf Barbaloin vgl. SEEL, *Ar.* **257**, 237; S., KELBER, SCHARF, *B.* **50**, 761; S., K., *B.* **49**, 2366. Bildung von Tetraoxymethylanthrachinon durch Oxydation von Barbaloin mit Wasserstoffperoxyd: S., K., SCH., *B.* **50**, 763; S., *Ar.* **257**, 240.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. γ.ε-Dioxo-α.η-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-α.ζ-heptadien, Bis-[3.4-dioxy-cinnamoyl]-methan $C_{19}H_{16}O_6 = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO]_2CH_2$.

Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-methan, Diferuloylmethan $C_{21}H_{20}O_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:CH \cdot CO]_2CH_2$ bezw. desmotrope Formen.

a) ***Bei 180—183° schmelzendes, krystallisiertes Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-methan, Curcumin*** $C_{21}H_{20}O_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:CH \cdot CO]_2CH_2$ *(S. 554)*. Formulierung als Monoenol $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:CH \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$: HELLER, *B.* **50**, 1247; vgl. *B.* **47**, 2998. — *B.* Man verseift Curcumin-O.O'-dicarbonsäuredimethylester in Aceton bei 50° im Wasserstoffstrom mit 1n-Kalilauge (LAMPE, *B.* **51**, 1353). — Rhombische Prismen (aus Methanol) (L., *B.* **51**, 1354). Pleochroitisch (hellgelb bis orangegelb) (L.). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 412. F: 180° bis 183° (L.). — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester bei gewöhnlicher Temperatur Tetrahydrocurcumin (HELLER, *B.* **47**, 2999). Liefert mit Brom in Chloroform Bromcurcumin (GHOSH, *Soc.* **115**, 295). Einw. von Halogenwasserstoffsäuren bei 190—200°: JACKSON, CLARKE, *Am.* **45**, 55, 56. Einw. von siedender Natriumcarbonat-Lösung: HELLER, *B.* **47**, 890; vgl. a. *B.* **47**, 2998. Curcumin gibt mit Benzaldehyd in Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff Benzalcurcumin (GH.). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin Isocurcumindiacetat und wenig Curcumindiacetat (GH.). Gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid in Alkohol das

Mono-p-dimethylaminoanil des Bis-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-triketons (Syst. No. 1769) (GH.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber, bald verblassender Farbe; die Lösung in rauchender Schwefelsäure wird allmählich violett (HELLER, *B.* 47, 890). Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung (H., *B.* 47, 2998).

Bis-[3.4-dimethoxy-cinnamoyl]-methan, Curcumindimethyläther $C_{23}H_{24}O_6$ = $[(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$ *(S. 556)*. Gibt mit Brom in Chloroform je nach den Mengenverhältnissen Bromcurcumindimethyläther oder α.β.δ.δ.ζ.η-Hexabrom-γ.ε-dioxo-α.η-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-heptan (GHOSH, *Soc.* 115, 296).

Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-cinnamoyl]-methan vom Schmelzpunkt 170—171°, Curcumindiacetat $C_{25}H_{24}O_8$ = $[CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$ *(S. 556)*. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid und Pyridin auf Curcumin, neben überwiegenden Mengen Isocurcumindiacetat (GHOSH, *Soc.* 115, 297). — Liefert mit Brom in Chloroform je nach den Mengenverhältnissen Bromcurcumindiacetat oder α.β.δ.δ.ζ.η-Hexabrom-γ.ε-dioxo-α.η-bis-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-heptan.

Bis-[3-methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan, Curcumin-O.O'-dicarbonsäuredimethylester, Dicarbomethoxy-curcumin $C_{25}H_{24}O_{10}$ = $[CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$ *(vgl. S. 556)*. Das im *Hptw.* beschriebene Präparat von MIŁOBEDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE (*B.* 43, 2169) ist nicht einheitlich gewesen (LAMPE, *B.* 51, 1352). — *B.* Man setzt 3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-cinnamoylaceton bei Gegenwart von Natrium in Anisol mit 3-Methoxy-4-(carbomethoxy-oxy)-zimtsäurechlorid um und kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäure (L., *B.* 51, 1351). — Orangefarbige Prismen (aus Benzol). F: 170—172°. Löslich in Alkohol mit schwacher grünlicher Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und schwacher roter Fluorescenz. — Gibt bei der Verseifung mit Kalilauge in Aceton Curcumin. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine schmutzigbraune Färbung.

Bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan vom Schmelzpunkt 151—152°, Curcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester, Dicarbäthoxy-curcumin $C_{27}H_{28}O_{10}$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$ *(S. 557)*. F: 151—152° (HELLER, *B.* 47, 2999). Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (H.). — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin in Dicarbäthoxy-isocurcumin (S. 759) über (GHOSH, *Soc.* 115, 297). Liefert mit Brom in Chloroform je nach den Mengenverhältnissen Bromcurcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester, α.β.δ.ζ.η-Pentabrom-γ.ε-dioxo-α.η-bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl-heptan oder α.β.δ.δ.ζ.η-Hexabrom-γ.ε-dioxo-α.η-bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-heptan (GH.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine bräunlichgelbe Färbung (H.).

Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-brommethan, Bromcurcumin $C_{21}H_{19}O_6Br$ = $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Aus Curcumin und etwas mehr als 2 Atomen Brom in Chloroform (GHOSH, *Soc.* 115, 295). — Nadeln. F: 136°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton und Toluol.

Bis-[3.4-dimethoxy-cinnamoyl]-brommethan, Bromcurcumindimethyläther $C_{23}H_{23}O_6Br$ = $[(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Aus Curcumindimethyläther und etwas mehr als 2 Atomen Brom in Chloroform (GHOSH, *Soc.* 115, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-cinnamoyl]-brommethan, Bromcurcumindiacetat $C_{25}H_{23}O_8Br$ = $[CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Aus Curcumindiacetat (s. o.) und etwas mehr als 2 Atomen Brom in Chloroform (GHOSH, *Soc.* 115, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°.

Bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-cinnamoyl]-brommethan, Bromcurcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester $C_{27}H_{27}O_{10}Br$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Aus Curcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester und etwas mehr als 2 Atomen Brom in Chloroform (GHOSH, *Soc.* 115, 295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—170°.

b) ***Amorphes Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-methan, Isocurcumin, α-Isocurcumin*** $C_{21}H_{20}O_6$ = $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$. Wird von HELLER (*B.* 47, 2998) als Gemisch stereoisomerer Ketoformen mit wenig Enolform angesehen. — *B.* Aus 2 Mol Vanillin und 1 Mol Acetylaceton bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Alkohol (H., *B.* 47, 889, 2999), neben geringen Mengen β-Isocurcumin (S. 759) (H., *B.* 50, 1244). Durch Kochen von Curcumin mit Acetanhydrid und Pyridin und Verseifen des entstandenen Isocurcumindiacetats mit konz. Schwefelsäure in Eisessig (GHOSH, *Soc.* 115, 297). — Gelbe Flocken (aus Benzol). Sintert gegen 140° und ist bei ca. 180° geschmolzen; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr wenig in Ligroin (H., *B.* 47, 890). — Nimmt bei Gegenwart von

Platinschwarz in Essigester keinen Wasserstoff auf (H., *B.* 47, 3000). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich (H., *B.* 47, 890). Löst sich in Alkalien mit ähnlicher Farbe wie Curcumin; wird auf Filtrierpapier durch Alkalien braun (nach dem Trocknen violett) gefärbt; wird durch Borsäure zunächst nicht verändert; bei nachheriger Behandlung mit Alkali tritt eine blaue Färbung auf (H., *B.* 47, 890). Gibt mit Eisenchlorid eine sehr schwache gelbbraune Färbung (H., *B.* 47, 2998).

Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-cinnamoyl]-methan vom Schmelzpunkt 154°, Isocurcumindiacetat $C_{25}H_{24}O_8 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$ *(S. 556)*. *B.* Neben wenig Curcumindiacetat beim Kochen von Curcumin mit Acetanhydrid und Pyridin (Ghosh, *Soc.* 115, 297). — Krystalle (aus Eisessig). F: 154°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig Isocurcumin.

Bis-[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-cinnamoyl]-methan vom Schmelzpunkt 142°, Isocurcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester, Dicarbäthoxy-isocurcumin $C_{27}H_{28}O_{10} = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Isocurcumin und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (Heller, *B.* 47, 2999). Aus Curcumin-O.O'-dicarbonsäurediäthylester beim Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin (Ghosh, *Soc.* 115, 297). — Rotgelbe Kügelchen (aus Alkohol). F: 142° (H.; Gh.). Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (H.). — Gibt mit Eisenchlorid eine schwache bräunlichgelbe Färbung (H.).

c) ***Bei 111-112° schmelzendes, krystallisiertes Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-methan, β-Isocurcumin*** $C_{21}H_{20}O_6 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$. Ist nach Heller (*B.* 50, 1247) als Diketonform anzusehen. — *B.* Neben überwiegenden Mengen α-Isocurcumin aus 2 Mol Vanillin und 1 Mol Acetylaceton in alkoh. Salzsäure (Heller, *B.* 50, 1244). — Rötlichgelbe Nadeln der Zusammensetzung $3C_{21}H_{20}O_6 + C_2H_4O_2$ (aus 50%iger Essigsäure). Gibt die Essigsäure bei 125° ab. F: 111—112°. Leicht löslich in heißem Methanol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol, Äther und Ligroin. — Verändert sich beim Erhitzen auf 150° nicht; geht beim Erhitzen auf 180° in amorphe Produkte über. Gibt beim Erhitzen mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure eine in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 265° (Zers.) krystallisierende Substanz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und blauer Fluorescenz, in rauchender Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die alkal. Lösungen sind stärker rot gefärbt als die des Curcumins und scheiden beim Ansäuern dunkle Niederschläge ab; auf Filtrierpapier gibt β-Isocurcumin mit Alkalien eine rotbraune Färbung; Borsäure bewirkt keine Veränderung. Zeigt in alkoh. Lösung keine Eisenchloridreaktion. Gibt in alkoh. Lösung mit basischem Bleiacetat einen roten Niederschlag. Färbt Metallbeizen nicht an.

2. 5.6.5'.6'-Tetraoxy-3.3'-bis-[β-acetyl-vinyl]-diphenyl $C_{20}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-3.3'-bis-[β-acetyl-vinyl]-diphenyl $C_{26}H_{26}O_8 = \{CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)-\}_2$. *B.* Aus 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') durch Einw. von Aceton (Elbs, Lerch, *J. pr.* [2] 93, 5). — Krystalle (aus Alkohol). F: 246°. — Wird durch heiße Natronlauge zu einer bis 350° nicht schmelzenden Verbindung verseift. — Das Bis-p-brom-phenylhydrazon schmilzt bei 226—227°.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_6$.

1. ***2.2'.4'.2''.4''-Pentaoxy-fuchson, Resaurin*** $C_{19}H_{14}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C:C\!<\!\begin{smallmatrix}CH=CH\\C(OH):CH\end{smallmatrix}\!>\!CO$ *(S. 557)*. Absorptionsspektrum in verd. Kalilauge: Ghosh, Watson, *Soc.* 111, 825.

2. ***2.2'.5'.2''.5''-Pentaoxy-fuchson*** $C_{19}H_{14}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C:C\!<\!\begin{smallmatrix}CH=CH\\C(OH):CH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 2.5.2'.5'-Tetraoxy-diphenylmethan und Resorcin durch Einw. einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure (Ghosh, Watson, *Soc.* 111, 826). — Wurde nicht krystallinisch erhalten. Absorptionsspektrum in verd. Kalilauge: Gh., W., *Soc.* 111, 825.

3. *2.3'.4'.3''.4''(oder 3.2'.4'.3''.4'')-Pentaoxy-fuchson* $C_{19}H_{14}O_6$ (Formel I oder Formel II). *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan *(Hptw. Bd. VI, S. 1166)* und Resorcin

I. $OC{<}^{CH:C(OH)}_{CH{=}CH}{>}C:C[C_6H_3(OH)-]_2$ (Ring mit OH-Gruppen)

II. $OC{<}^{C(OH):CH}_{CH{=}CH}{>}C:C[C_6H_3(OH)_2]_2$

durch Einw. einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure (Ghosh, Watson, *Soc.* 111, 826). — Absorptionsspektrum in verd. Kalilauge: Gh., W., *Soc.* 111, 825.

i) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_6$.

γ.ε-Dioxo-α.η-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-δ-benzal-α.ζ-heptadien $C_{26}H_{20}O_6$ = $[(HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO]_2C:CH\cdot C_6H_5$.

γ.ε - Dioxo - α.η - bis - [4 - oxy - 3 - methoxy - phenyl] - δ - benzal - α.ζ - heptadien, Benzalcurcumin $C_{28}H_{24}O_6$ = $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO]_2C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Curcumin (S. 757) und Benzaldehyd in Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis (Ghosh, *Soc.* 115, 294). — Grünlichgelb, amorph. Sintert bei 170°, schmilzt bei 200°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_6$.

1. *Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)], 2.2'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1')* $C_{28}H_{14}O_6$ = $[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)-]_2$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(1.1') durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 145° (Benesch, *M.* 32, 454). — Grünes Pulver. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Ammoniak im Rohr bei 270° ein in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung unlösliches schwarzes Pulver und geringe Mengen Flavanthren.

2.2'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{30}H_{18}O_6$ = $[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Jod-2-methoxy-anthrachinon mit Kupferpulver auf 360° (Benesch, *M.* 32, 452). — Gelbliches Pulver (aus Eisessig). F: 346°. Sehr wenig löslich in Eisessig. — Gibt mit $AlCl_3$ bei 145° 2.2'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1'). Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 270° im Rohr geringe Mengen Flavanthren.

2. *Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)], 4.4'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1')* $C_{28}H_{14}O_6$ = $[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)-]_2$. *B.* Man erhitzt 4.4'-Dioxy-diphenyl oder 4.4'-Dimethoxy-diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ bis auf 150° (Scholl, Seer, *B.* 44, 1100). — Braune Kryställchen (aus Nitrobenzol). Färbt sich bei 325° dunkel, sublimiert bei 360° unzersetzt. Fast unlöslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Cumol. — Gibt bei der Reduktion mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure 4.4'-Dioxy-mesobenzdianthron. — Natriumsalz. Violette Krystalle.

3. *Bis-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)], 1.1'-Dioxy-dianthrachinonyl-(2.2')* $C_{28}H_{14}O_6$ = $[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)-]_2$ *(S. 560)*. *B.* {Man verschmilzt 1-Oxy-anthrachinon .... (Bayer & Co., D.R.P. 167461; *C.* 1906 I, 1068; *Frdl.* 8, 239}; Scholl, Schwinger, Dischendorfer, *B.* 52, 2257). — Bräunliche bis rötlichgelbe Nadeln (aus α-Nitro-naphthalin). F: 480° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Löst sich bei Siedetemperatur in ca. 25 Tln. α-Nitronaphthalin und in ca. 500 Tln. Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen auf 500° im CO_2-Strom 2.2'-Dianthrachinonyl-1.1'-oxyd (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2503) (Sch., D.R.P. 274783; *C.* 1914 II, 96; *Frdl.* 12, 435; Sch., Schw., D.). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck Dianthryl-(2.2') (Sch., Schw., D.).

2. **Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)]-methan** $C_{29}H_{16}O_6$ = $[C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(OH)-]_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[2-acetoxy-anthrachinonyl-(1)]-methan mit alkoh. Kalilauge (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* **45**, 2269). — Gelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt zwischen 290° und 315° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung und wird dann wieder fest. Leicht löslich in warmem Anilin und Nitrobenzol, löslich in kaltem Pyridin mit gelber Farbe, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen mit blutroter Farbe.

Bis-[2-acetoxy-anthrachinonyl-(1)]-methan $C_{33}H_{20}O_8$ = $[C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2CH_2$. *B.* Aus dem Diacetat des Bis-[2-oxy-anthryl-(1)]-methans durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* **45**, 2269). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 246° (korr.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Toluol. — Gibt beim Erhitzen mit Acetamid 1.2; 7.8-Diphthalyl-xanthen (Syst. No. 2503).

l) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-58}O_6$.

α.α'-Diphenyl-α.α'-di-anthrachinonyl-(1)-äthylenglykol $C_{42}H_{26}O_6$ = $[C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3\cdot C(C_6H_5)(OH)-]_2$.

α.α'-Bis-[4-chlor-phenyl]-α.α'-di-anthrachinonyl-(1)-äthylenglykol (?) $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ = $[C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3\cdot C(C_6H_4Cl)(OH)-]_2$ (?). *B.* Durch Reduktion von 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon mit Aluminiumpulver in konz. Schwefelsäure und Behandlung der entstehenden grünen Schwefelsäureverbindung (s. u.) mit Wasser (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 973; SCH., IRINEU, *B.* **49**, 391). — Violettblaues Pulver. F: 220—222° (SCH., *B.* **48**, 974). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Phenol, Anilin und Essigsäure sind blau, die Lösungen in Kohlenwasserstoffen, Dimethylanilin, Pyridin und Acetanhydrid sind rot und fluorescieren scharlachrot (SCH.). Die blauen Lösungen sind verhältnismäßig beständig, die roten, fluorescierenden Lösungen werden bei mehrtägigem Aufbewahren anscheinend durch Lichtwirkung farblos (SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und scheidet bei vorsichtigem Verdünnen eine Schwefelsäureverbindung (grüne Nadeln mit rotviolettem Oberflächenglanz) aus (SCH., *B.* **48**, 974).

6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_7$.

[2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzophenon $C_{13}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ *(S. 551)*. *B.* Aus 1 Tl. Pyrogallol, 1 Tl. Gallussäure und 3 Tln. Zinkchlorid bei 120° (BLEULER, PERKIN, *Soc.* **109**, 541). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 272—273°.

2.3.4.3'.4'.5'-Hexaacetoxy-benzophenon $C_{25}H_{22}O_{13} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nadeln. F: 132° (B., P., *Soc.* **109**, 542).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_7$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_7$.

1. ***[3.4.5-Trioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[3.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4.5-Trioxy-ω-[3.4.5-trioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_7 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4.5-Trimethoxy-ω-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-chalkon $C_{21}H_{24}O_7 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Natron-

lauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **92**, 198). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

2. ***[2.3.4.6-Tetraoxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4.6-Tetraoxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.3'.4'.6'-Hexaoxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_7$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H(OH)_4$.

Pentamethyläther, wahrscheinlich **2-Oxy-3.4.6-trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon** $C_{20}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H(OH)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem bei 125—126° schmelzenden Trimethyläther des 2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenons und Veratrumaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (NIERENSTEIN, *Soc.* **111**, 8). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure ein Pentamethoxy-flavanon.

Acetat des Pentamethyläthers $C_{22}H_{24}O_8 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169° (N., *Soc.* **111**, 9).

3. ***α.γ-Dioxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.3.4.6-tetraoxy-phenyl]-propan, 2.3.4.6.4'-Pentaoxy-dibenzoylmethan, 2.3.4.6-Tetraoxy-ω-[4-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_7 = (HO)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen.

2.3.4.6.4'-Pentamethoxy-dibenzoylmethan, 2.3.4.6-Tetramethoxy-ω-[4-methoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{20}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon und 4-Methoxy-benzoesäure-methylester durch Einw. von Natrium bei 125—135° (BARGELLINI, *G.* **45** I, 76). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104—106°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Scutellarein (Syst. No. 2568) (B.; vgl. B., *G.* **49** II, 54). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine granatrote Färbung.

c) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_7$.

1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinon, Alizarincyanin R $C_{14}H_8O_7$ = $(HO)_2C_6H_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!C_6H(OH)_3$ *(S. 563)*. Absorptionsspektrum der Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, in konz. Schwefelsäure und in Kalilauge und Absorptionsspektrum der Färbungen auf mit Aluminium, Chrom und Zinn gebeizter Wolle: MEEK, WATSON, *Soc.* **109**, 550; M., *Soc.* **111**, 976, 978, 985.

d) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_7$.

3.5.6.8-Tetraoxy-1-methyl-7-acetyl-anthrachinon („Decarboxykermessäure") $C_{17}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 315. — *B.* Aus 2.5.7.8-Tetraoxy-4-methyl-6-acetyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (Kermessäure; Syst. No. 1500) durch Erhitzen mit Wasser auf 150° (D., SCHEURER, *A.* **399**, 51). — Rote Nadeln (aus 80%iger Essigsäure). Sublimiert von 150° an, färbt sich von 250° an dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen (D., SCH.). Absorptionsspektrum in Natronlauge, konz. Schwefelsäure und borsäurehaltiger Schwefelsäure: D., F., *A.* **411**, 334. — Färbt Baumwolle aus pyridinhaltiger Lösung auf Tonerdebeize dunkelblaurot, auf Chrombeize violettbraun, auf Eisenbeize schwarz (D., F., *A.* **411**, 338).

e) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_7$.

γ-Oxo-α-phenyl-α.γ-bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trioxy-ω-[2.4.5-trioxy-benzhydryl]-acetophenon $C_{21}H_{18}O_7 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.5-Trimethoxy-ω-[2.4.5-trimethoxy-benzhydryl]-acetophenon (?), α-Phenyl-α-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-β-[2.4.5-trimethoxy-benzoyl]-äthan (?) $C_{27}H_{30}O_7$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$(?). *B.* Neben sehr wenig 2'.4'.5'-Trimethoxy-chalkon aus Oxyhydrochinontrimethyläther, Cinnamoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad (BARGELLINI, FINKELSTEIN, *G.* 42 II, 422). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° bis 128°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_7$.

1. 5.6-Dioxy-2.3-dioxo-1-[5.6-dioxy-1-oxo-hydrindyliden-(2)]-hydrinden, Anhydro-bis-[5.6-dioxy-1.2-dioxo-hydrinden] $C_{18}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_2<{CO \atop CH_2}>C:C{-}CO{\cdot}CO{\cdot}C_6H_2(OH)_2$$

5.6-Dimethoxy-2.3-dioxo-1-[5.6-dimethoxy-1-oxo-hydrindyliden-(2)]-hydrinden, Anhydro-bis-[5.6-dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden], Tetramethoxy-anhydro-bis-[1.2-dioxo-hydrinden] $C_{22}H_{18}O_7$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<{CO \atop CH_2}>C:C{-}(OC{-}CO){-}C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden in Alkohol beim Kochen mit etwas Piperidin oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 105, 2408). — Rot. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

2. α.ε-Dioxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α.ε-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-pentan, Salicylal-bis-[2.4-dioxy-acetophenon] $C_{23}H_{20}O_7$ = $[(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Salicylal-bis-[2.4-diäthoxy-acetophenon] $C_{31}H_{36}O_7$ = $[(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 2.4-Diäthoxy-acetophenon in alkal. Lösung (TAMBOR, *B.* 44, 3219). — Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe.

g) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_7$.

Oxy-trisdiketohydrinden, Oxy-trisindandion (Formel I) und seine Enolform (Formel II) $C_{27}H_{14}O_7$ *(S. 564)*. Die rote Modifikation ist die Enolform, die gelbliche die Ketonform; alkoholische Lösungen enthalten ausschließlich die Enolform (HANTZSCH, FISCHER, *A.* 392, 331, 346). — *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Trisindandion in alkal. Lösung mit Luft vgl. H., F., *A.* 392, 340.

$$\text{I.}\quad C_6H_4<{CO \atop CO}>C(OH)\cdot C\left(<{CO \atop CO}>C_6H_4\right)\cdot CH<{CO \atop CO}>C_6H_4$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4<{CO \atop CO}>C(OH)\cdot C\left(<{CO \atop CO}>C_6H_4\right)\cdot C{=}{C(OH) \atop CO}{>}C_6H_4$$

a) **Ketonform** (Formel I). *B.* Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure (HANTZSCH, FISCHER, *A.* 392, 341). — F: 225—228°. Sehr wenig löslich. Die Lösung in Chloroform ist farblos und wird beim Aufbewahren langsam, beim Zufügen von Alkohol augenblicklich rot. Absorptionsspektrum in Aceton und Essigester: H., F., *A.* 392, 346. Das Absorptionsspektrum in Alkohol und verd. Alkohol ist mit dem der Enolform identisch. Addiert in Ammoniak-Atmosphäre 3 Mol NH_3; das Additionsprodukt gibt 1 Mol NH_3 sehr leicht wieder ab (H., F., *A.* 392, 343). — Chemisches Verhalten s. S. 764.

b) **Enolform** (Formel II). Wird nach der Vorschrift von LIEBERMANN, LANDAU (*B.* 34, 2150) nicht rein erhalten; die reine Enolform erhält man durch Behandlung des Diammoniumsalzes mit Salzsäure oder durch Behandlung der Ketonform mit Alkohol + Aceton und Eindunsten der Lösung im Vakuum (HANTZSCH, FISCHER, *A.* 392, 341). — Dunkelrot. F: ca. 190° bei raschem Erhitzen; der von L., L. beobachtete höhere Schmelzpunkt ist auf teilweise Ketisierung zurückzuführen (H., F.). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser (H., F.). Absorptionsspektrum in Alkohol: H., F., *A.* 392, 346. Nimmt in Ammoniak-Atmosphäre 3 Mol NH_3 auf; das Additionsprodukt gibt sehr leicht 1 Mol NH_3 wieder ab (H., F., *A.* 392, 343).

Chemisches Verhalten der beiden Formen. Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Enolform entsteht neben der Ketonform eine isomere Verbindung $C_{27}H_{14}O_7$(?) (bronzegelb, amorph; F: 142°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, durch Petroläther fällbar) (HANTZSCH, FISCHER, *A.* **392**, 345). Die Enolform gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Trisindandion (H., F., *A.* **392**, 344). Durch Einw. von Brom erhält man in Eisessig-Lösung aus der Ketonform und der Enolform Bromoxytrisindandion (s. u.), in CS_2-Lösung aus der Enolform Bromtrisindandion (S. 501) (H., F., *A.* **392**, 344). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid den Diäthyläther der Enolform (H., F., *A.* **392**, 343).

Zur Konstitution der Salze vgl. HANTZSCH, FISCHER, *A.* **392**, 342. — $(NH_4)_2C_{27}H_{12}O_7$. Rot. Verliert leicht Ammoniak. — $(NH_4)_2C_{27}H_{12}O_7 + 2C_2H_5\cdot OH$. Orangefarbige Krystalle mit grünem Oberflächenglanz. Verliert leicht Ammoniak. — $KC_{27}H_{13}O_7 + 2C_2H_5\cdot OH$. Orangefarbige Krystalle. Gibt den Alkohol bei 100° ab und wird dabei dunkelrot. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: H., F., *A.* **392**, 346.

Diäthyläther der Enolform $C_{31}H_{22}O_7$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C(O\cdot C_2H_5)\cdot C\left({<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right)\cdot C{<}^{C(O\cdot C_2H_5)}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des Oxytrisindandions (HANTZSCH, FISCHER, *A.* **392**, 343). — Rot. F: 193—195°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., F., *A.* **392**, 346. — Wird durch Wasser leicht zu Oxytrisindandion verseift.

Brom-oxy-trisindandion $C_{27}H_{13}O_7Br$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C(OH)\cdot C\left({<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right)\cdot CBr{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus der Ketonform oder der Enolform des Oxytrisindandions und Brom in Eisessig (HANTZSCH, FISCHER, *A.* **392**, 344). — Fast farblose Nadeln. F: 182°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind farblos.

7. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_8$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_8$.

1. *a.γ-Dioxo-a-[2.4.6-trioxy-phenyl]-γ-[3.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6.3'.4'.5'-Hexaoxy-dibenzoylmethan* $C_{15}H_{12}O_8 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ bezw. desmotrope Formen.

2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-dibenzoylmethan $C_{21}H_{24}O_8 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester durch Einw. von Natrium bei 140° (BARGELLINI, MONTI, *G.* **45** I, 67). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt der lufttrocknen Substanz: 102—104°, der bei 100° getrockneten Substanz: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit starker Jodwasserstoffsäure 5.7.3'.4'.5'-Pentaoxy-flavon (Syst. No. 2569). — Wird durch konz. Schwefelsäure erst rot gefärbt, dann mit gelber Farbe gelöst. Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

2. ***Soloron*** $C_{15}H_{12}O_8$ [vielleicht Hexaoxy-methyl-oxanthron $(HO)_3C_6H{<}^{CH(OH)}_{CO}{>}C_6(OH)_3\cdot CH_3$] s. Syst. No. 4864.

2. 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-3.3'-dimethyl-5.5'-dibutyryl-diphenylmethan $C_{23}H_{28}O_8$, s. nebenstehende Formel.

$$\left[C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6(OH)_3(CH_3)-\right]_2 CH_2$$

B. Aus 2.4.6-Trioxy-3-methyl-butyrophenon und Formaldehyd in verd. Natronlauge (KARRER, *Helv.* **2**, 481). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_8$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_8$.

1. ***1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon, Rufigallussäure, Rufigallol*** $C_{14}H_8O_8$ = $(HO)_3C_6H<{CO \atop CO}>C_6H(OH)_3$ *(S. 567)*. Über eine zweite Krystallform vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* **32**, 351 Anm. Absorptionsspektrum in Alkohol und in verd. Kalilauge: MEEK, WATSON, *Soc.* **109**, 552. — Gibt mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und Quecksilberoxyd bei 250—260° Oktaoxyanthrachinon (v. G., *M.* **32**, 348). — Über das Beizfärbevermögen vgl. v. G., *M.* **32**, 333. Absorptionsspektrum der Färbungen auf mit Aluminium, Chrom und Zinn gebeizter Wolle: M., W.

1.2.3.5.6.7 - Hexamethoxy - anthrachinon, Rufigallussäure - hexamethyläther $C_{20}H_{20}O_8$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H<{CO \atop CO}>C_6H(O\cdot CH_3)_3$ *(S. 568)*. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinons mit 1 Tl. Kaliumcarbonat und überschüssigem Dimethylsulfat auf 120° (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 379). — F: 240°.

2. ***1.2.4.5.6.8 - Hexaoxy - anthrachinon, Anthracenblau WR*** $C_{14}H_8O_8$ = $(HO)_3C_6H<{CO \atop CO}>C_6H(OH)_3$ *(S. 569)*. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, konz. Schwefelsäure und verd. Kalilauge und Absorptionsspektrum der Färbungen auf mit Aluminium, Chrom und Zinn gebeizter Wolle: MEEK, WATSON, *Soc.* **109**, 551; M., *Soc.* **111**, 976.

2. Rhodocladonsäure $C_{15}H_{10}O_8$

[vielleicht ein H e x a o x y - m e t h y l - a n t h r a c h i n o n $(HO)_3C_6H<{CO \atop CO}>C_6(CH_3)(OH)_3$] siehe Syst. No. 4864.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_8$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_8$.

1. ***Bis-[2.4-dioxy-anthrachinonyl-(1)], 2.4.2'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{28}H_{14}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ bei 160° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1102). — Hellgrüne Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 320°; verkohlt bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Gibt mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure bei 100—110° ein Produkt, das Baumwolle aus grüner Küpe dunkelgrün färbt (2.4.2'.4'-T e t r a o x y - m e s o b e n z d i a n t h r o n?). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. Löst sich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit rotbrauner Farbe; Baumwolle wird aus dieser Lösung braun gefärbt, die Färbung wird durch Alkalien violett, durch Säuren grün. — N a t r i u m s a l z. Violett; sehr wenig löslich.

[Formel: CO, CO, OH, OH;]$_2$]

2. ***Bis-[3.4-dioxy-anthrachinonyl-(1)], 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(1.1')*** $C_{28}H_{14}O_8$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CO, CO, OH, OH;]$_2$]

4.4' - Dioxy - 3.3' - dimethoxy - dianthrachinonyl - (1.1') $C_{30}H_{18}O_8$ = $[C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H(OH)(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-dianthrachinonyl-(1.1') durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 150—160° (SEER, KARL, *M.* **34**, 643). — Orangerote mikroskopische Prismen (aus Nitrobenzol). Sublimiert von 320° an unter allmählichem Sintern und ist bei 350° noch nicht völlig geschmolzen. Sehr wenig löslich in heißem Chloroform und Nitrobenzol, etwas leichter in Chinolin und Pyridin, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit roter Farbe; die Lösung wird bei starkem Erhitzen blau. Die blauvioletten Lösungen in Alkalien und Ammoniak werden auf Zusatz von $Na_2S_2O_4$ rot. — Die Lösung in wäßr. Pyridin färbt gebeizte Baumwolle ähnlich wie Alizarin.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{32}H_{22}O_8 = \left[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H(O\cdot CH_3)_2—\right]_2$. *B.* Aus 4-Jod-alizarindimethyläther durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 310° (Seer, Karl, *M.* **34**, 642). — Goldglänzende, mikroskopische Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 337—338°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform, sehr wenig in Eisessig; 1 l Xylol löst ca. 0,5 g. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol. — Gibt mit $AlCl_3$ bei 150—160° 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-dianthrachinonyl-(1.1'). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird bei Zusatz von Kupferpulver und schwachem Erwärmen grün. Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rote Lösung, die Baumwolle nicht anfärbt.

3. ***Bis-[1.4-dioxy-anthrachinonyl-(2)], 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2')*** $C_{28}H_{14}O_8$ (Formel I). Diese Konstitution kommt der Verbindung $C_{28}H_{14}O_8$ aus Chinizarin *(Hptw., S. 452)* zu (R. E. Schmidt, Stein, Bamberger, *B.* **63**, 300); die von Scholl, Schwinger, Dischendorfer (*B.* **52**, 2256) als 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') aufgefaßte Verbindung $C_{28}H_{12}O_8$ aus Chinizarin *(Hptw., S. 451)* ist als 1.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd (Formel II) (Syst. No. 2569) erkannt worden (Schm., St., B.).

4. ***Bis-[3.4-dioxy-anthrachinonyl-(2)], 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2')*** $C_{28}H_{14}O_8$ (Formel I). *B.* Aus Alizarin durch Einw. von alkal. Kaliumhypochloritlösung oder durch Einleiten von Chlor in eine alkal. Lösung (Scholl, D. R. P. 274784; *C.* **1914** II, 96; *Frdl.* **12**, 434; *B.* **52**, 1831). — Dunkelgelbrote mikroskopische Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens unter Zersetzung zwischen 384° und 395° (Sch., *B.* **52**, 1833). Leicht löslich in heißem Anilin, Chinolin und Pyridin (Sch., D. R. P. 274784). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck Dianthryl-(2.2'), unter gewöhnlichem Druck außerdem noch Anthracen (Sch., *B.* **52**, 1834). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 310—325° 4.4'-Dioxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.3'-oxyd (Formel II) (Syst. No. 2569) (Sch., D. R. P. 274783; *C.* **1914** II, 96; *Frdl.* **12**, 435; *B.* **52**, 1835). — Leicht löslich in heißer konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; gibt beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rote Lösung, die Baumwolle nicht anfärbt (Sch., *B.* **52**, 1833). Die Beizenfärbungen sind minderwertig (Sch., *B.* **52**, 1833). — $Na_4C_{28}H_{10}O_8$. Dunkelblau (Sch., *B.* **52**, 1833). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kalter, leicht in heißer verdünnter Natronlauge; die Lösungen sind blau.

3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-dianthrachinonyl-(2.2') $C_{36}H_{22}O_{12} = \left[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2—\right]_2$. *B.* Durch Kochen von 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') mit viel Acetanhydrid (Scholl, *B.* **52**, 1833). — Gelbe Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 278—280°.

8. Oxy-oxo-Verbindung mit 10 Sauerstoffatomen.

Oktaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_{10} = (HO)_4C_6{<}^{CO}_{CO}{>}C_6(OH)_4$. *B.* Aus 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon durch Einw. von konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und Quecksilberoxyd bei 250—260° (v. Georgievics, *M.* **32**, 348). — Braunrote Nadeln (aus Pyridin + verd. Alkohol); über eine zweite Krystallform vgl. v. G., *M.* **32**, 351. Unlöslich in Wasser,

Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Zeigt in Pyridin-Lösung und in konz. Schwefelsäure nach Zusatz von Borsäure charakteristische Absorptionsspektra. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge mit rotvioletter, an der Luft oder in der Wärme rasch in Braun übergehender Farbe. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Anthracen. — Über das Beizfärbevermögen vgl. v. G., *M.* **32**, 334.

Oktaacetoxy-anthrachinon $C_{30}H_{24}O_{18} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_6<^{CO}_{CO}>C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen von Oktaoxyanthrachinon mit überschüssigem Acetanhydrid (v. GEORGIEVICS, *M.* **32**, 352). — Krystalle (aus Eisessig und etwas Acetanhydrid). Zersetzt sich gegen 200°. Leicht löslich in heißem Aceton, unlöslich in Alkohol und Xylol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Braunfärbung.

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Bis- siehe auch Di-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

N.

O.

P.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 254 Zeile 29 v. o. statt: „*C. r.* **154**" lies: „*C. r.* **153**".
„ 402 „ 37 v. o. statt: „ζ-Oxo-β.δ.ζ-triphenyl-α-hexylen-α-carbonsäure" lies: „ζ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-heptylen-α-carbonsäure".

Zu Bd. II des Ergänzungswerks.

Seite 192 Zeile 18 v. u. statt: „137°" lies: „177°".
„ 209 „ 23/24 v. u. statt: „D_4^{25} .... der" lies: „Dichte und Brechungsindex einer".

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 18 Zeile 3 v. u. bis Seite 19 Zeile 1 v. o. Ersetze den Satz: „Chlorcyan bildet in äther. Lösung .... G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 53)" durch: „Chlorcyan bildet in äther. Lösung bei tropfenweisem Zusatz der äquimolekularen Menge primärer aliphatischer oder aromatischer Organomagnesiumverbindungen und nachfolgender Hydrolyse in der Hauptsache die entsprechenden Nitrile (GRIGNARD, *C. r.* **152**, 388; G., COURTOT, *Bl.* [4] **17**, 229; G., BELLET, *C. r.* **158**, 458; G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 42), bei weiterem Zusatz der Organomagnesiumverbindungen entstehen die entsprechenden Ketone (G., B., C., *A. ch.* [9] **12**, 376); mit der äquimolekularen Menge sekundärer aliphatischer Organomagnesiumverbindungen entstehen in der Hauptsache die entsprechenden Alkylchloride neben geringen Mengen der Nitrile (G., ONO, *Bl.* [4] **39**, 1589); mit hydroaromatischen Organomagnesiumverbindungen entstehen nur die entsprechenden Chlorcycloalkane (G., B., *C. r.* **155**, 45; G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 53)".

Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 45 Zeile 18 v. o. statt: „wohl als linksdrehendes" lies: „vielleicht als rechtsdrehendes".
„ 65 „ 30 v. u. statt: „1-Isopropyl-cyclopentanon-(3)" lies: „1-Isopropyl-cyclopenten-(1)-on-(3)".
„ 84 „ 16 v. u. nach: **34** II, 44" füge zu: „**38**, 719; *C.* **1907** I, 42".
„ 105 „ 15 v. u. nach: „Benzoylchlorid" füge ein: „und Benzoylbromid".
„ 202 „ 16 u. 15 v. u. statt: „400° bis 450°" lies: „300°".
„ 260 „ 17 v. u. statt: „*C. r.* **154**" lies: „*C. r.* **153**".
„ 335 „ 4 v. o. streiche: „in Äther".
„ 342 „ 12 v. o. statt: „Benzanthron" lies: „Benzanthren".
„ 382 „ 5 v. o. statt: „kaltem" lies: „siedendem".
„ 388 „ 29 v. o. nach: „*A.* **380**, 275)." füge ein: „Aus Chinon und Phenylbenzoyldiazomethan in siedendem Xylol (STAUD., *B.* **49**, 1971)".

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 55 Zeile 17 u. Zeile 14 v. u. statt: „cyclohexen-(2)" lies: „cyclohexen-(2 oder 3)".
„ 55 „ 16 v. u. vor „*B.*" füge ein: „oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}{CH:C(CH_3)}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$".
„ 55 „ 16 v. u. statt: „β-Cyclocitral" lies: „Cyclocitral".

Seite 178 Zeile 24 u. 25 v. o. statt: „F: 63° (S., N., *Soc.* **107**, 833)" lies: „F: 68° (SIMONSEN, Priv.-Mitt.)".

„ 192 „ 24—18 v. u. Die Angaben von KEHRMANN sind zu streichen; zur Konstitution des von ihm verwendeten Ausgangsmaterials vgl. den Artikel 5-Chlor-toluchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 353).

„ 291 „ 5 v. o. statt: „4-Nitro-ar.tetrahydro-α-naphthol" lies: „4-Nitroso-ar.tetrahydro-α-naphthol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 368)".

„ 311 „ 33—35 v. o. statt: „eine stickstoffhaltige, ... schmilzt (MANCHOT" lies: „2.2'.2''-Trioxy-hydronaphthamid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 564) (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2096; vgl. MANCHOT".

„ 315 „ 15—16 v. o. statt: „den 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-phenyläther des 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinols" lies: „Tetrachlor-p-methylenchinon" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 146)".

„ 315 zwischen Zeile 22 u. 23 v. o. füge ein: „**Brom-naphthochinitrol** aus 1-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_6O_3NBr$ (s. nebenstehende Formel; NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$). *B.* Aus 1-Brom-naphthol-(2) und Salpetersäure (D: 1,52) in Chloroform in der Kälte (FRIES, *A.* **389**, 315; vgl. a. ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 296; *Pr. chem. Soc.* 7, 90; *B.* **24** Ref., 720). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Benzin). F: 74°; zersetzt sich wenig oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Benzin. — Liefert beim Erhitzen in Benzol oder Chloroform β-Naphthochinon. Wird in wäßr. Aceton durch Natriumcarbonat in 1-Nitro-naphthol-(2) übergeführt. Bei tagelanger Einw. von Eisessig entsteht 1.6-Dinitro-naphthol-(2)."

[Formel: Br, NO_2; :O]

„ 320 Zeile 11 v. o statt: „1195" lies: „1194".
„ 359 „ 14 v. o. statt: „Na_2SO_4" lies: „$Na_2S_2O_4$".
„ 370 „ 19 v. u. statt: „935" lies: „1026".
„ 372 „ 11 v. u. statt: „935" lies: „1026".
„ 460 „ 18 v. o. statt: „Syst. No. 4638" lies: „Syst. No. 4529".
„ 474 „ 4—5 v. u. streiche: „Aus 2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin beim Kochen mit Acetylchlorid (M., W.)."
„ 525 „ 19 v. u. statt: „*R.* **38**, 110" lies: „*R.* **38**, 118".
„ 542 „ 24 v. o. hinter: „Anilid" füge ein: „der 2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure".
„ 559 „ 5 v. o. statt: „Erhitzen" lies: „Behandeln".
„ 559 „ 6 v. o. hinter: „konz. Schwefelsäure" schalte ein: „und Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser".
„ 566 „ 16—13 v. u. statt: „Absorptionsspektrum .... *Bl.* [4] **17**, 388)" lies: „Benzaurin ist im Ergw. als 4'-**Oxy-fuchson** (Bd. VII/VIII, S. 589) abgehandelt."
„ 580 „ 5 v. o. nach: „413, 368;" füge ein: „EDER, *Ar.* **254**, 13;".
„ 622 Spalte 2, Zeile 31 v. u. füge zu: „244".
„ 623 Spalte 3, Zeile 27 v. u. füge zu: „244".

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 41 zwischen Zeile 20 u. 19 v. u. schalte ein: „9a. ***1.1-Dipropyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{11}H_{20}O = \begin{matrix} H_2C-CO \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} > C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* aus 1.1-Dipropyl-cyclohexanon-(2): MEERWEIN, *A.* **419**, 164. — Leichtflüchtiges Öl. Riecht nach Campher und Pfefferminz. Semicarbazon $C_{12}H_{23}ON_3 = (C_3H_7)_2C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 211° (MEERWEIN, *A.* **419**, 164)."

„ 198 Zeile 21 v. o. statt: „***γ-Oxo-β-benzal-penten***" lies „***γ-Oxo-β-benzal-pentan***".
„ 215 „ 26 v. u. hinter: „Öl." füge zu: „— Gibt mit Semicarbazid eine **Verbindung** $C_{13}H_{18}ON_3Cl$."
„ 327 „ 20 v. u. statt: „Camphoceensäurenitril" lies: „α-Campholytsäurenitril".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU
DROIT